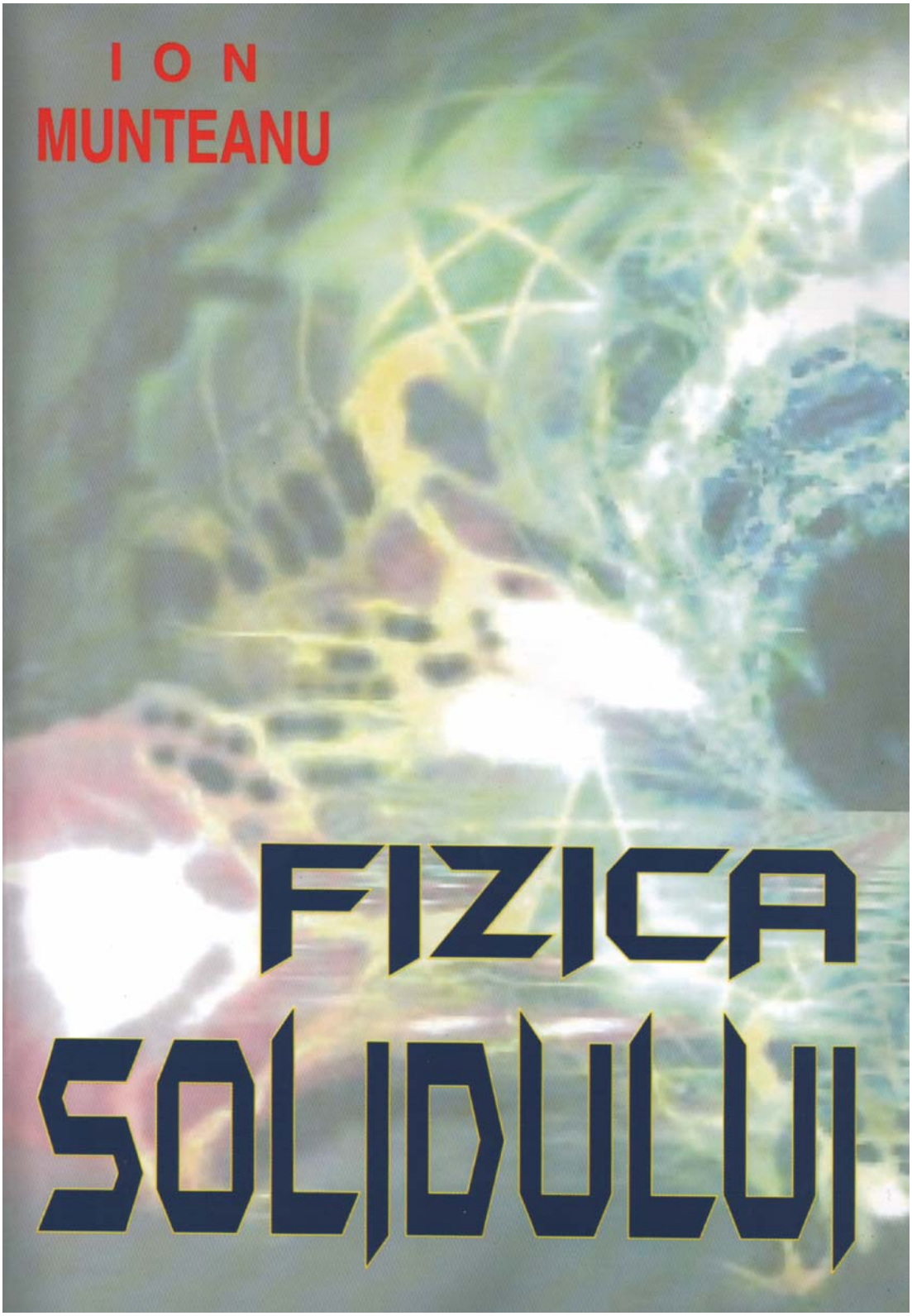

ION
MUNTEANU
FIZICA
SOLIDULUI

CONSTANTE FIZICE FUNDAMENTALE

MĂRIMEA	SIMBOLUL	VALOAREA ÎN UNITĂȚI SI
Constanta lui Plank	h $\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$6{,}6260755 \cdot 10^{-34}\,J \cdot s$ $1{,}0545726 \cdot 10^{-34}\,J \cdot s$
Constanta lui Boltzmann	k_0	$1{,}380658 \cdot 10^{-23}\,J/K$
Sarcina elementară	e	$1{,}60217733 \cdot 10^{-19}\,C$
Viteza luminii	c	$2{,}99792458 \cdot 10^{8}\,m/s$
Numărul lui Avogadro	N_A	$6{,}0221367 \cdot 10^{23}\,particule/mol$
Permeabilitatea vidului	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}\,T^2m^3/J$
Permitivitatea vidului	ε_0	$8{,}854187817 \cdot 10^{-12}\,F/m$
Masa de repaus a electronului	m_0	$9{,}1093897 \cdot 10^{-31}\,Kg$
Masa de repaus a protonului	m_p	$1{,}672623 \cdot 10^{-27}\,Kg$
Masa de repaus a neutronului	m_n	$1{,}6749286 \cdot 10^{-27}\,Kg$
Magnetonul Bohr	μ_B	$9{,}2740154 \cdot 10^{-24}\,J/T$
Raza Bohr	a_B	$5{,}29177 \cdot 10^{-11}\,m$
Raza clasică a electronului	r_e	$2{,}81792 \cdot 10^{-15}\,m$
Constanta lui Faradey	$F = N_A e$	$9{,}64846 \cdot 10^{4}\,C/mol$
Constanta gazelor ideale	$R = N_A k_0$	$8{,}31433 \cdot 10^{3}\,J/K \cdot Kmol$
Volumul molar	V_{mol}	$22{,}4138m^3/Kmol$
Constanta accelerației gravitaționale	g	$9{,}80665m/s^2$
Electronvoltul	eV	$1{,}60217733 \cdot 10^{-19}\,J$

ION MUNTEANU

FIZICA SOLIDULUI

ION MUNTEANU

FIZICA SOLIDULUI

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREŞTI
BUCUREŞTI - 2003

Descrierea CIP a Bibliotecii Nationale a Romaniei
MUNTEANU, ION
Fizica solidului / Ion Munteanu.- Bucureşti
Editura Universitatii din Bucuresti,2003, 722p
Bibliogr.
Index
ISBN 973-575-812-1

538.9-405

Soției mele …

pentru înțelegere şi îngăduință

CUPRINS

PREFAȚĂ.....**15**

CAPITOLUL I. STRUCTURA CRISTALINĂ A CORPULUISOLID.....**19**

1.1. REȚEAUA CRISTALINĂ.....**19**
1.2. ELEMENTE DE SIMETRIE ALE CRISTALELOR.....**23**
1.3. TIPURI FUNDAMENTALE DE REȚELE CRISTALINE.....**29**
REȚELE BRAVAIS UNIDIMENSIONALE.....**31**
REȚELE BRAVAIS PLANE.....**32**
REȚELE BRAVAIS TRIDIMENSIONALE.....**33**
1.4. COORDONATE, DIRECȚII ŞI PLANE CRISTALINE.....**38**
1.5. REȚEAUA RECIPROCĂ.....**46**
REȚEAUA ORTOROMBICĂ SIMPLĂ.....**50**
REȚEAUA CUBICĂ CU VOLUM CENTRAT.....**51**
REȚEAUA CUBICĂ CU FEȚE CENTRATE.....**51**
REȚEAUA HEXAGONALĂ SINPLĂ.....**51**
1.6. DISTANȚA DINTRE PLANELE CRISTALINE.....**54**

CAPITOLUL II. METODE PENTRU STUDIUL STRUCTURII CRISTALINE.....**58**

2.1. DIFRACȚIA RAZELOR X PE CRISTALE.....**58**
2.2. ECUAȚIILE LUI LAUE.....**61**
2.3. METODE EXOERIMENTALE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X.....**67**
2.3.1. METODA LAUE.....**67**
2.3.2. METODA CRISTALULUI ROTITOR.....**68**
2.3.3. METODA PULBERILOR CRISTALINE.....**71**
A. METODA DEBYE-SCHERER.....**71**
B. NETODA SEEMAN-BOHLIN.....**73**

2.4. DIFRACȚIA ELECTRONILOR……..75
2.5. DIFRACȚIA NEUTRONILOR……76
2.6. FACTORUL ATOMIC ŞI FACTORUL DE STRUCTURĂ……79
2.7. FACTORUL DE TEMPERATURĂ……83

CAPITOLUL III. ELEMENTE DE CRISTALOCHIMIE. LEGĂTURI CHIMICE……87

3.1. FAZA CONDENSATĂ CA ANSAMBLU DE ATOMI……87
3.2. STRUCTURA ATOMILOR ŞI SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR……88
3.2.1. ATOMUL DE HIDROGEN……88
3.2.2. ATOMUL CU MAI MULȚI ELECTRONI……95
3.3. NATURA FORȚELOR DE LEGĂTIRĂ DINTRE ATOMI……99
3.3.1. TIPURI DE LEGĂTURI CHIMICE……99
3.3.2. LEGĂTURA IONICĂ……101
3.3.3. LEGĂTURA COVALENTĂ……106
3.3.4. HIBRIDIZAREA……117
3.3.5. LEGĂTURA COVALENTĂ ÎN CRISTALE……124
3.3.6. LEGĂTURA METALICĂ……127
3.3.7. FORȚELE DE LEGĂTURĂ VAN DER WAALS……130
3.3.8. LEGĂTURA DE HIDROGEN……134
3.4. ENERGIA REȚELEI CRISTALINE……135
3.4.1. CALCULAREA ENERGIEI REȚELEI CRISTALINE……136
3.4.2. ENERGIA DE REȚEA PENTRU CRISTALELE IONICE……142
3.5. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A ENERGIEI DE COEZIUNE……145
3.6. RAZELE IONICE……149

CAPITOLUL IV. OSCILAȚIILE TERMICE ALE REȚELEI CRISTALINE……151

4.1. OSCILAȚIILE ŞIRULUI DE ATOMI IDENTICI……151
4.2. OSCILAȚIILE REȚELEI LINIARE COMPLEXE……159
4.3. COORDONATELE NORMALE PENTRU REȚEAUA LINIARĂ SIMPLĂ……165
4.4. OSCILAȚIILE REȚELEI TRIDIMENSIONALE……170
4.5. DENSITATEA MODURILOR DE OSCILAȚIE……174
4.6. CĂLDURA SPECIFICĂ LA VOLUM CONSTANT ŞI LA PRESIUNE CONSTANTĂ….180
4.7. TEORIA CUANTICĂ A CĂLDURII SPECIFICE ÎN REȚELELE CRISTALINE……183
4.7.1. MODELUL LUI EINSTEIN……186
4.7.2. MODELUL LUI DEBYE……187
4.8. ECUAȚIA DE STARE A CORPULUI SOLID…… ……193

4.9. PRESIUNEA GAZULUI DE FONONI.....198
4.10. DILATAREA TERMICĂ.....200
4.11. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A CORPURILOR SOLIDE.....203

CAPITOLUL V. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE.....208

5.1. FORMAREA BENZILOR ENERGETICE.....208
5.2. ELECTRONII ÎN CÂMPUL PERIODIC AL REȚELEI CRISTALINE IDEALE.....211

- ELECTRONUL LIBER.....215
- ELECTRONUL ÎN GROAPA DE POTENȚIAL INFINITĂ.....216
- MIŞCAREA ELECTRONULUI ÎNTR-UN SISTEM PERIODIC DE GROPI POTENȚIALE UNIDIMENSIONALE.....218

5.3. ECUAȚIA SCHRÖDINGER PENTRU SOLIDUL CRISTALIN.....222
5.4. APROXIMAȚIA ADIABATICĂ.....226
5.5. APROXIMAȚIA UNIELECTRONICĂ.....230
5.6. CÂMPUL PERIODIC AL REȚELEI CRISTALINE ŞI FUNCȚIILE DE UNDĂ BLOCH...235
5.7. VECTORUL DE UNDĂ ŞI CVASIIMPULSUL ELECTRONULUI ÎN CRISTAL.....240
5.8. ZONELE BRILLOUIN.....247
5.9. MASA EFECTIVĂ A PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN CRISTAL.....254
5.10. APROXIMAȚIA ELECTRONILOR SLAB LEGAȚI.....261
5.11. APROXIMAȚIA ELECTRONILOR STRÂNS LEGAȚI.....267
5.12. NIVELE ENERGETICE LOCALE.....276
5.13. IMPURITĂȚI DONOARE ŞI ACCEPTOARE ÎN SEMICONDUCTORI.....279
5.13.1. IMPURITĂTI DONOARE ŞI ACCEPTOARE.....279
5.13.2. NIVELE ENERGETICE DONOARE ŞI ACCEPTOARE.....280
5.13.3. STĂRI NATURALE DE SUPRAFAȚĂ.....285
5.14. CLASIFICAREA CORPURILOR SOLIDE ÎN METALE, SEMICONDUCTORI ŞI DIELECTRICI.....288
5.15. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE PENTRU CÂTEVA MATERIALE SEMICONDUCTOARE.....290
5.15.1. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA SILICIU.....291
5.15.2. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA GERMANIU.....298
5.15.3. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA SELENIU ŞI TELUR.....300
5.15.4. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE A COMPUŞILOR SEMICONDUCTORI CU STRUCTURĂ CRISTALINĂ DE TIP SFALERIT SAU WURTZIT.....301

CAPITOLUL VI. STATISTICA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ……..306

6.1. DENSITĂȚILE DE STĂRI PENTRU ELECTRONI ŞI GOLURI……...……...307
1. CAZUL BENZII ENERGETICE PARABOLICE CU MINIMUL E_c ÎN $\vec{k}=0$ ŞI MASĂ EFECTIVĂ SCALARĂ PENTRU ELECTRONI……..….**308**
2. CAZUL CÂND BANDA DE CONDUCȚIE ESTE UN ELIPSOID DE ROTAȚIE ŞI ARE MINIMUL E_c ÎN PUNCTUL $\vec{k}_o(k_{xo},k_{yo},k_{zo})$ DIN INTERUIORUL ZONEI BRILLOUIN……...…….……**309**
3. CAZUL CÂND BANDA DE VALENȚĂ ARE MAXIMUL E_v ÎN $\vec{k}=0$, IAR SUPRAFAȚA IZOENERGETICĂ ESTE SFERICĂ……**311**
4. CAZUL CÂND BANDA DE VALENȚĂ ESTE DEGENERATĂ ÎN $\vec{k}=0$ ……**312**

6.2. FUNCȚIA DE DISTRIBUȚIE A ELECTRONILOR ŞI GOLURILOR PE STĂRILE ENERGETICE……..312

6.3. CALCULAREA CONCENTRAȚIEI ELECTRONILOR DIN BANDA DE VALENȚĂ ŞI A DOLURILOR DIN BANDA DE VALENȚĂ……..…….…..314

6.4. CONCENTRAȚIILE ELECTRONILOR ŞI GOLURILOR ÎN SEMICONDUCTORUL INTRINSEC……..320

6.5. ECUAȚIA NEUTRALITĂȚII ELECTRICE ÎN SEMICONDUCTORI……325

6.6. CONCENTRAȚIA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ŞI DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A NIVELULUI FERMI ÎN SEMICONDUCTORII CU UN SINGUR TIP DE IMPURITĂȚI……..……...328

6.7. SEMICONDUCTORII CU IMPURITĂȚI DONOARE ŞI ACCEPTOARE……336

6.8. SEMICONDUCTORII DEGENERAȚI……..342

CAPITOLUL VII. TRANSPOTUL PURTĂTORILOR DE SARCINĂ……..347

7.1. ECUAȚIA CINETICĂ BOLTZMANN……347

7.2. APROXIMAȚIA TIMPULUI DE RELAXARE……..……353
7.2.1.TIMPUL DE RELAXARE……...**353**
7.2.2. LEGĂTURA DINTRE TIMPUL DE RELAXARE ŞI SECȚIUNEA EFICACE DE ÎMPRĂŞTIERE……..**362**

7.3. MECANISME DE ÎMPRĂŞTIERE A PURTĂTORILOR DE SARCINĂ……...……..363
7.3.1. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE IMPURITĂȚILE IONIZATE……..**363**
A. CAZUL IMOPURITĂȚILOR IONIZATE CU POTENȚIAL COULOMBIAN……..……..……**363**
B. CAZUL IMPURITĂTILOR CU POTENȚIAL ECRANAT……..……..**368**
7.3.2. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE OSCILAȚIILE TERMICE ALE REȚELEI CRISTALINE…...……..……...**373**

A. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE FONONII ACUSTICI……373
B. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE BSARCINĂ PE FONONII OPTICI……380
7.3.3. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE ATOMII IMPURITĂȚILOR NEUTRE……384
7.4. SOLUȚIA ECUAȚIEI CINETICE ÎN CAZUL SUPRAFEȚELOR IZOENERGETICE SFERICE……385
7.5. CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ A SEMICONDUCTORILOR……389
7.6. FENOMENE TERMOELECTRICE……396
7.6.1. EFECTUL SEEBECK……396
7.6.2. EFECTUL PELTIER SAU EFECTUL ELECTROCHIMIC……404
7.6.3. EFECTUL THOMSON SAU EFECTUL ELECTROCHIMIC THOMSON……405
7.7. FENOMENE GALVANOMAGNETICE……406
7.7.1. EFECTUL HALL……406
A. ANALIZA FENOMENOLOGICĂ……406
B. TEORIA CINETICĂ A EFECTULUI HALL……411
7.7.2. EFECTUL GAUSS (MAGNETOREZISTIV)……416
7.7.3. EFECTUL ETINGSHAUSEN……418
7.7.4. EFECTUL NERNST SAU EFECTUL GALVANOMAGNETIC LONGITUDINAL……420
7.8. FENOMENE TERMOMAGNETICE……421
7.8.1. EFECTUL RICHI-LEDUC……421
7.8.2. EFECTUL MAGHI-RIGHI-LEDUC……422
7.8.3. EFECTUL NERNST-ETTINGSHAUSEN TRANSVERSAL……422
7.8.4. EFECTUL NERNST-ETTINGSHAUSEN LONGITUDINAL……423

CAPITOLUL VIII. INTERACȚIUNEA RADIAȚIEI ELECTROMAGNETICE CU SOLIDUL……426

8.1. POLARIZAREA DIELECTRICĂ ÎN CÂMPURI OSCILANTE……426
8.2. PROPAGAREA UNDELOR ELECTROMAGNETICE ÎN CRISTALE……431
8.3. TEORIA CLASICĂ A ABSORBȚIEI ŞI DISPERSIEI……435
8.4. PROPAGAREA UNDELOR ELECTROMAGNETICE ÎN CRISTALELE IONICE……442
8.5. SPECTRUL DE ABSORBȚIE AL RADIAȚIEI LUMINOASE……444
8.6. ABSORBȚIA FUNDAMENTALĂ (INTRINSECĂ)……449
A. ABSORBȚIA FUNDAMENTALĂ ÎN CAZUL TRANZIȚIILOR DIRECTE..451
B. ABSORBȚIA FUNDAMENTALĂ ÎN CAZUL TRANZIȚIILOR INDIRECTE …… ……455
8.7. ABSORBȚIA PE IMPURITĂȚI (EXTRINSECĂ)……461

8.8. ABSORBȚIA PE PURTĂRTORII DE SARCINĂ LIBERI……..467
8.9. ABSORBȚIA INTRABANDĂ……..468
8.10. ABSORBȚIA PE OSCILAȚIILE TERMICE ALE REȚELEI CRISTALINE…...471
8.11. ABSORBȚIA EXCITORNICĂ……...……...474
A. EXCITONII SLAB LEGAȚI……...……...**475**
B. EXCITONII PUTERNIC LEGAȚI……**479**
8.12. INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI ASUPRA ABSORBȚIEI FUNDAMENTALE ……..482
INFLUENȚA PRESIUNUII……**482**
INFLUENȚA CĂMPULUI ELECTRIC EXTERN……**483**
INFLUENȚA CÂMPULUI MAGNETIC ……**484**

CAPITOLUL IX. PURTĂTORII DE SARCINĂ DE NEECHILIBRU ÎN SEMICONDUCTORI……..488

9.1. CONSIDERAȚII GENERALE……488
9.2. EMISIA ELECTRONICĂ……491
A. EMISIA TERMOELECTRONICĂ……**491**
B. EWFECTUL SCHOTTKY……**498**
C. EMISIA AUTOELECTRONICĂ (EMISIA DE CÂMP)……..**500**
D. EMISIA FOTOELECTRONICĂ (FOTOEMISIA)……..**503**
9.3. CONTACTUL METAL-METAL……..508
9.4. CONTACTUL METAL-SEMICONDUCTOR (MS)……..511
A. MĂRIMI CARACTERISTICE……..**511**
B. CARACTERISTICA CURENT TENSIUNE A CONTACTULUI MS……..**518**
C. CONTACTE OHMICE ŞI CONTACRTE INJECTOARE……**521**
9.5. GENERAREA ŞI RECOMBINAREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ……523
A. RECOMBINAREA BANDĂ-BANDĂ……..**524**
B. RECOMBINAREA INDIRECTĂ……..**526**
C. RECOMBINAREA LA SUPRAFAȚĂ……..**534**
D. ECUAȚIILE DE CONTINUITATE……...**539**
9.6. FENOMENE FIZICE ÎN CÂMPURI ELECTRICE INTENSE……..547
A. EFCTUL GUNN……**548**
B. EFECUL POOLE-FRENKEL……...**555**
C. IONIZAREA PRIN IMPACT……**558**
D. EFECTUL ZENER……**561**
9.7. JONCȚIUNEA p-n……...……563
A. JONCȚIUNEA p-n LA ECHILIBRU TERMIC……**564**
JONCȚIUNEA p-n ABRUPTĂ……...**569**
CAPACITATEA DE BARIERĂ……...**571**
JONCȚIUNEA p-n LINIAR GRADATĂ…… **573**

B. CARACTERISTICILE CURENT-TENSIUNE ALE JONCȚIUNII p-n.....575
C. FENOMENE DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN JONCȚIUNEA p-n.580
FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ.....580
CURENȚII DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN JONMCȚIUNEA p-n POLARIZATĂ INVERS.....581
CURENȚII DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN JONCȚIUNEA p-n POLARIZATĂ DIRECT.....583
D. CAPACITATEA DE DIFUZIUNE.....586
9.8. INJECȚIA DUBLĂ ÎN SEMICONDUCTORI.....588
A. CONSIDERAȚII GENERALE.....588
B. MODELAREA MATEMATICĂ A INJECȚIEI DUBLE.....588
1. CAZUL STRUCTURILOR CU BAZĂ LUNGĂ ($L > L_a$).....590
2. CAZUL STRUCTURILOR CU BAZĂ SCURTĂ ($L << L_a$).....593
9.9. FENOMENE FOTOELECTRICE ÎN SEMICONDUCTORI.....596
A. FPTOCONDUȚIA.....596
1. PARTICULARITĂȚI ALE EFECTULUI FOTOCONDUCTIV.....596
2. TIMPUL DE VIAȚĂ ŞI RELAXAREA FOTOCONDUCȚIEI.....600
3. FOTOCURENTUL ŞI FACTORUL DE AMPLIFICARE A FOTOCONDUCȚIEI.....603
4. CARACTERISTICI ALE FOTOREZISTORILOR.....604
5. PARAMETRII FOTOREZISTORILOR.....607
B. EFECTUL FOTOVOLTAIC ÎN JONCȚIUNEA p-n.....612
1. EFECTUL FOTOVAOLTAIC ÎN JONCȚIUNEA p-n.....612
2. TEORIA EFECTULUI FOTOVOLTAIC ÎN JONCȚIUNEA p-n....618
3. EFECTUL FOTOVOLTAIC ANOMAL.....622
C. EFECTUL DEMBER.....625
D. EFECTUL FOTOELECTROMAGNETIC.....628

CAPITOLUL X. PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE CORPULUI SOLID....635

10.1. CONSIDERAȚII GENERALE.....635
10.2. PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE ATOMILOR.....637
A. SPINUL ŞI MOMENTUL MAGNETIC DE SPIN AL ELECTRONULUI....637
B. MAGNETISMUL ORBITAL AL; ATOMULUI CU UN SINGUR ELECTRON.....639
C. MOMENTUL MAGNETIC ORBITAL AL ÎNVELIŞULUI ATOMULUI CU MAI MULȚI ELECTRONI.....641
D. REGULILE LUI HUND.....644
10.3. CLASIFICAREA SUBSTANȚELOR DUPĂ PROPRIETĂȚILE LOR MAGNETICE.....647
10.4. DIAMAGNETISMUL ELECTRONILOR LEGAȚI.....653

10.5. PARAMAGNETISMUL.....**657**
A. TEORIA PARAMAGNETISMULUI ELECTRONILOR LIBERI.....**662**
B. TEORIA CUANTICĂ A PARAMAGMETISMULUI.....**664**
10.6. FEROMAGNETISMUL.....**671**
A. CARACTERISTICI GENERALE ALE SUBSTANȚELOR FEROMAGNETICE.....**671**
B. NATURA FORȚELOR DE ORDONARE MASGNETICĂ.....**674**
1. APROXIMAȚIA CÂMPULUI MOLECULAR.....**675**
2. TEORIA CUANTICĂ A MAGNETIZĂRII DE SARTURAȚIE.....**680**
C. STRUCTURA DE DOMENII MAGNETICE.....**682**
D. MECANISMUL MAGNETIZĂRII SUBSTANȚELOR.....**688**
10.7. ANTIFEROMAGNETISMUL.....**691**
A. ORDONAREA ANTIFEROMAGNETICĂ.....**691**
B. TEORIA FENOMENOLOGICĂ A ANTIFEROMAGNETISMULUIU.....**694**
10.8. FERIMAGNETISMUL.....**698**
A. CARACTERISTICI GENERALE ALE SUBSTABȚELOR FERIMAGNETICE.....**699**
B. ORDONAREA FERIMAGNETICĂ.....**700**
C. TEORIA FENOMENOLOGICĂ A FERIMAGNETISMULUI.....**701**

ANEXA I **709**
ANEXAII.....**713**
INDEX.....**714**
BIBLIOGRAFIE.....**722**

PREFAȚĂ

Fizica solidului constituie în prezent unul din cele mai dinamice domenii ale fizicii şi cu implicații directe în tehnică şi industrie. Pentru a ne da seama de dimensiunile acestui impact ştiințific şi tehnologic este suficient să reamintim că toată tehnica de transmisie şi prelucrare a informației, microelectronica, electronica cuantică, optoelectronica modernă sau elementele de automatizare au la bază materialele semiconductoare, dielectrice sau magnetice. Astăzi sunt greu de conceput multe domenii de cercetare şi producție (medicina, biologia, biochimia, construcțiile de maşini, protecția mediului înconjurător, etc.) fără traductorii de diferite mărimi neelectrice (presiunea, temperatura, accelerația, viteza, câmpul magnetic, etc.) în mărimi electrice, fără sursele sau detectorii de radiație luminoasă, fără microprocesoarele pentru prelucrarea informației, etc. Acestea sunt doar câteva din motivele pentru care în toate sistemele de pregătire universitară a fizicienilor sau a inginerilor (şi nu numai) se acordă o atenție sporită însuşirii de către studenți a cunoştințelor din domeniul fizicii stării condensate.

Volumul informațiilor acumulate până în prezent în domeniul fizicii solidului este foarte vast, cuprinzând atât fenomenele determinate de interacțiunile dintre atomii care formează structurile ordonate (cristaline) sau dezordonate (amorfe), cât şi fenomenele care au loc în atomii din aceste structuri, ca de exemplu, fenomenele magnetice. Fizica solidului studiază, de asemenea, interacțiunea fazei solide a materiei cu radiația electromagnetică şi cu particulele elementare, cât şi acțiunea câmpurilor electrice, magnetice, termice sau a presiunii asupra corpurilor solide. Rezultatele cercetărilor teoretice şi experimentale din acest domeniu sunt concretizate sub formă de principii, legi şi fenomene fizice, care sunt utilizate pentru proiectarea şi realizarea efectivă a unor dispozitive cu funcționalități foarte interesante pentru aplicațiile practice. Este evident faptul că toate cunoştințele acumulate până în prezent în domeniul fizicii stării condensate nu pot fi cuprinse într-o carte de dimensiuni rezonabile. Din aceste motive elaborarea unei lucrări pe această temă impune, din start, stabilirea unor criterii de selectare atât a tematicii cât şi a modului de prezentare.

Criteriile care au stat la baza elaborării lucrării pe care o propunem cititorului au fost următoarele:

- Tematica aleasă să acopere programele generale de studiu a fizicii solidului da la facultățile de fizică atât din țară cât şi din străinătate;

- Analizarea cu preponderența a fenomenelor fizice şi utilizarea aparatului matematic numai în limita necesităților pentru a da fenomenelor fizice o formă cantitativă;
- Explicarea punților de legătură dintre fenomenele şi teoriile specifice fizicii stării condensate şi alte capitole din fizică, ca de exemplu fizica atomică, mecanica cuantică, fizica statistică, electrodinamica cuantică, etc.;
- Evidențierea legăturilor dintre teoriile, principiile şi fenomenele fizice din domeniul fizicii solidului cu direcțiile de aplicare în practică a acestora;
- Semnalarea principalelor probleme actuale de cercetare experimentală şi teoretică din domeniul fizicii solidului.

Această carte este strâns legată de experiența directă a autorului în predarea Fizicii Solidului sau a unor cursuri speciale la Facultatea de Fizică a Universității din Bucureşti. Din aceste motive nu s-a urmărit elaborarea unui tratat în sensul strict al cuvântului, ci s-a încercat doar să se dezvolte, într-un mod cât mai interesant şi atractiv, pornind de la necesitățile simple şi naturale ale procesului de asimilare a cunoştințelor, principalele teorii şi aplicații ale fizicii solidului. Fenomenele fizice sunt prezentate gradat şi într-un limbaj accesibil studentului. S-a urmărit ca lucrarea să fie pe cât posibil un material de sine stătător, fără trimiteri frecvente la surse bibliografice. Din aceste motive raționamentele şi demonstrațiile sunt prezentate detaliat în majoritatea cazurilor.

În volumul de față sunt analizate o serie de fenomene specifice fazei cristaline a stării condensate a materiei. Astfel, în capitolele I şi II sunt prezentate principalele elemente de cristalografie şi sunt analizate principalele metode experimentale pentru investigarea structurilor cristaline.

O problemă foarte importantă şi cu implicații directe în înțelegerea fenomenelor fizice o constituie natura forțelor de legătură dintre atomii sau moleculele care formează faza condensată a materiei. Această grupă de probleme este analizată în capitolul III unde sunt discutate principalele elemente de cristalochimie şi natura forțelor de legătură dintre atomi şi molecule în cristale.

Oscilațiile termice ale atomilor din nodurile rețelei cristaline sunt foarte importante atunci când sunt studiate fenomenele de transport ale purtătorilor de sarcină sau interacțiunea radiației electromagnetice cu solidul. Din aceste motive atât dinamica rețelei cristaline cât şi o serie de fenomene fizice specifice, cum ar fi căldura specifică, dilatarea termică, sau conductivitatea termică, sunt analizate în capitolul IV.

Spectrul energetic al purtătorilor de sarcină determină în mod substanțial fenomenele fizice care au loc în solide. Din aceste motive, această problemă este analizată pe larg în capitolul V.

Statistica purtătorilor de sarcină joacă un rol important atât în înțelegerea fenomenelor electrice şi optice care au loc în solid cât şi pentru a găsi dependența dintre aceste fenomene şi natura sau concentrația impurităților în funcție de temperatură. Toate aceste probleme sunt discutata în capitolul VI.

Dacă un cristal se află sub acțiunea unui câmp electric, magnetic, sau a unui gradient de temperatură, atunci purtătorii de sarcină liberi sau fononii, se pot deplasa dând naştere unor fluxuri

de sarcină sau de energie. In aceste condiții sistemul nu se mai găseşte în condiții de echilibru termodinamic şi distribuția purtătorilor de sarcină pe diferite stări cuantice nu se mai poate face cu ajutorul funcțiilor de distribuție Fermi-Dirac sau Bose-Einstein. Fenomenele fizice care au loc în solid în aceste condiții se numesc fenomene de transport, iar ansamblul purtătorilor de sarcină care participă la aceste fenomene poate fi analizat cu ajutorul unei funcții de distribuție la neechilibru care depinde de intensitatea câmpului aplicat, de coordonatele spațiale sau de timp. În capitolul VII este analizată ecuația cinetică Boltzmann pentru găsirea funcției de distribuție la neechilibru şi sunt prezentate principalele fenomene fizice care au loc în solid sub acțiunea câmpurilor electrice, magnetice şi termice sau de acțiunea simultană a acestora.

Interacțiunea radiației electromagnetice cu solidul este analizată în capitolul VIII. In dezvoltarea conceptelor fundamentale din acest capitol noi vom presupune că lungimea de undă a radiației este mult mai mare decât distanța interatomică. Mai mult, dacă presupunem că dimensiunile geometrice ale probei sunt mult mai mari decât lungimea de undă a radiației luminoase, atunci noi putem neglija fenomenele se suprafață, iar interacțiunea radiației electromagnetice cu solidul, mediată pe un număr foarte mare de celule unitare, conduce la rezultatul că atât lungimea de undă a radiației luminoase cât şi vectorul de undă asociat electronului sunt definite corect în solid (aproximația mediului continuu). După o prezentare generală a teoriei macroscopice a interacțiunii radiației electromagnetice cu solidul sunt discutate o serie de aspecte ale acestei interacțiuni care pot furniza informații interesante, iar uneori unice, cu privire la proprietățile fononilor, excitațiile elementare ale electronilor liberi sau cu privire la excitațiile electronilor în solid. Toate aceste informații au făcut posibilă descoperirea laserului care a impulsionat cercetările din acest domeniu.

Comportarea purtătorilor de sarcină de neechilibru, a căror concentrație este determinată de acțiunea unor factori externi asupra solidului este analizată în capitolul IX. După ce sunt analizate principalele fenomene fizice care pot determina apariția purtătorilor de sarcină de neechilibru şi sunt definiți principalii parametri care determină comportarea lor sunt descrise principalele fenomene fizice care au loc în câmpuri electrice intense (efectul Gunn, efectul Poole-Frenkel, ionizarea prin impact şi efectul Zener), iar apoi sunt prezentate principalele fenomene fizice care au loc la contactul metal-semiconductor şi în joncțiunea $p-n$ şi este analizată injecția dublă în semiconductori. În cazul când purtătorii de sarcină de neechilibru sunt determinați de interacțiunea radiației incidente cu semiconductorii pot să apară o serie de fenomene fotoelectrice interesante (efectul fotoelectric intern, efectul fotovoltaic, efectul Dember, efectul fotoelectromagnetic sau efectul fotovoltaic anomal), care pot fi utilizate pentru realizarea traductorilor de mărimi neelectrice în semnale electrice.

În ultimul capitol al lucrării sunt analizate proprietățile magnetice ale substanțelor. Deoarece magnetismul substanțelor este determinat de proprietățile magnetice ale sistemului de electroni şi nuclee din corpurile respective se face o scurtă trecere în revistă a cunoştințelor cu privire la proprietățile magnetice ale purtătorilor atomici de magnetism şi anume sunt definite momentele magnetice de spin şi orbitale ale electronului şi ale învelişului electronic al atomului precum şi momentele magnetice ale nucleonilor (protoni şi neutroni) şi ale nucleelor atomice formate din aceşti nucleoni. Astfel, sunt expuse elementele de bază care sunt necesare pentru înțelegerea microscopică (cuantică) a mecanismului fizic al proprietăților magnetice ale substanțelor. După o clasificare a substanțelor magnetice în funcție de proprietățile magnetice macroscopice sunt introduse apoi noțiunile şi reprezentările de bază şi sunt prezentate şi discutate proprietățile magnetice ale substanțelor fără ordonare magnetică atomică (diamagnetismul şi paramagnetismul)

şi proprietățile magnetice ale substanțelor cu ordonare magnetică atomică (feromagnetismul, antiferomagnetismul şi ferimagnetismul).

Lucrarea se adresează unei categorii largi de cititori: fizicieni, chimişti, ingineri care lucrează în institutele de cercetare, studenților din ultimii ani ai facultăților de fizică, chimie şi din institutele politehnice, profesorilor din licee care predau fizica, precum şi tuturor celor interesați în domenii conexe ale fizicii corpului solid.

Autorul este conştient că la apariția acestei lucrări au contribuit în mod direct sau indirect, cu fapta, sfatul sau gândul, prieteni, colegi, alți autori de cărți, referenți, Editura CREDIS a Universității din Bucureşti, etc. şi de aceea, le aducem tuturor pe această cale multe mulțumiri.

Ținând cont de faptul că orice lucru terminat este întotdeauna perfectibil sunt convins că şi prezenta lucrare este susceptibilă de îmbunătățiri, completări şi modificări. Din aceste motive aş fi recunoscător pentru observațiile critice, sugestiile şi recomandările venite din partea cititorilor.

27.11.2002 Autorul

CAPITOLUL I

STRUCTURA CRISTALINĂ A CORPULUI SOLID

Data de naştere a fizicii stării condensate poate fi considerată a fi 8 iunie 1912, când apare articolul intitulat "Efecte de interferență cu raze Röentgen". În prima parte a acestui articol Max von Laue dezvoltă o teorie elementară a difracției razelor X pe o structură periodică de atomi, iar în partea a doua Friederich şi Knipping comunică primele observații experimentale asupra difracției de raze X pe cristale. Această lucrare este importantă din două puncte de vedere:

- a dovedit că razele X sunt unde, deoarece pot fi difractate;
- a demonstrat riguros că substanțele cristaline sunt constituite din aranjamente periodice de atomi.

Acest rezultat a jucat un rol foarte important în dezvoltarea fizicii solidului deoarece, pornind de la un model determinat al solidului, fizicienii au putut raționa şi calcula mai departe. Dispunerea spațială ordonată a atomilor sau moleculelor într-un solid cristalin determină anumite proprietăți de periodicitate, de exemplu, deplasându-ne pe o dreaptă, care trece prin cel puțin doi atomi, vom întâlni mereu alți atomi (sau grupuri de atomi), situați la distanțe egale.

In continuare vom descrie structura cristalelor în termenii unei singure rețele periodice, dar cu un grup de atomi, ataşat fiecărui nod cristalin sau situat în fiecare paralelipiped elementar. Acest atom sau grup de atomi poartă denumirea de bază şi este repetat în spațiu pentru a forma cristalul. Să clarificăm, mai în detaliu, aceste noțiuni.

1.1. REȚEAUA CRISTALINĂ.

Rețeaua cristalină se defineşte ca fiind mulțimea infinită de puncte din spațiul tridimensional, determinată de vectorul de poziție,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + \vec{n}_2\vec{a}_2 + \vec{n}_3\vec{a}_3 , \qquad (1.1.1)$$

unde n_1, n_2 şi n_3 sunt trei numere întregi, iar $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ sunt trei vectori necoplanari, care se numesc ***vectori fundamentali*** ai rețelei cristaline. Mulțimea de puncte $\vec{r}_n$, dată de (1.1.1), pentru toate valorile întregi n_1, n_2 şi n_3, defineşte o rețea tridimensională, care reprezintă un aranjament periodic de puncte în spațiu. Punctele, definite de relația (1.1.1), se numesc nodurile rețelei. Mărimile

$|\vec{a}_1|$, $|\vec{a}_2|$ şi $|\vec{a}_3|$ se numesc ***constantele rețelei***, pe direcțiile vectorilor fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi respectiv, $\vec{a}_3$.

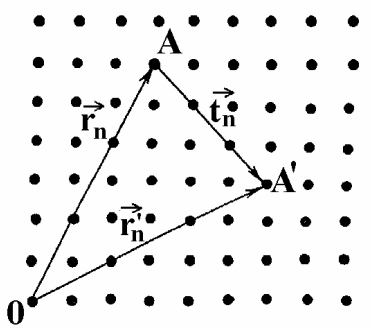


Fig.1.1. Ilustrarea operației de translație în cazul rețelei bidimensionale.

Este uşor de observat că rețeaua spațială, astfel definită, este invariantă la operația de translație discretă. Astfel, dacă ne deplasăm din poziția, definită de vectorul (1.1.1), cu vectorul,

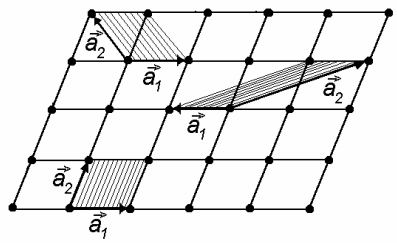


Fig.1.2. Ilustrarea unor posibilități de alegere a vectorilor translațiilor fundamentale.

$$\vec{t}_n = n_1'\vec{a}_1 + n_2'\vec{a}_2 + n_3'\vec{a}_3 , \qquad (1.1.2)$$

unde n_1', n_2' şi n_3' sunt numere întregi, atunci obținem un nou punct a cărui poziție este dată de vectorul,

$$\vec{r}_n' = \vec{r}_n + \vec{t}_n = (n_1 + n_1')\vec{a}_1 + (n_2 + n_2')\vec{a}_2 + (n_3 + n_3')\vec{a}_3 , \qquad (1.1.3)$$

care este tot un vector al rețelei. În cazul unei rețele bidimensionale aceste rezultate sunt ilustrate în figura1.1. Punctele A şi A' diferă printr-un vector al rețelei şi se numesc ***puncte echivalente***. Structura rețelei se vede la fel atât din A cât şi din A' (Fig.1.1).

Orice vector al rețelei tridimensionale este o combinație lineară a celor trei vectori

fundamentali, care se mai numesc şi ***vectorii translaţiilor fundamentale***. Ansamblul tuturor vectorilor reţelei formează ***reţeaua spaţială*** sau ***reţeaua Bravais***. Vârfurile vectorilor reţelei definesc poziţiile nodurilor reţelei.

Paralelipipedul, construit cu ajutorul vectorilor fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$, poartă denumirea de ***celulă elementară primitivă***. Aceleiaşi reţele spaţiale i se pot asocia diferiţi vectori fundamentali de translaţie. In figura 1.2, pentru cazul reţelei bidimensionale, sunt ilustrate câteva moduri posibile de alegere a vectorilor translaţiilor fundamentale. Această nedeterminare nu este esenţială dacă este îndeplinită condiţia ca, cu ajutorul vectorilor fundamentali aleşi, să se poată defini poziţiile tuturor nodurilor din reţeaua spaţială. Remarcăm faptul că şi alegerea celulei elementare este, de asemenea, nedeterminată. In cazul cel mai simplu, ca celulă elementară, se alege celula

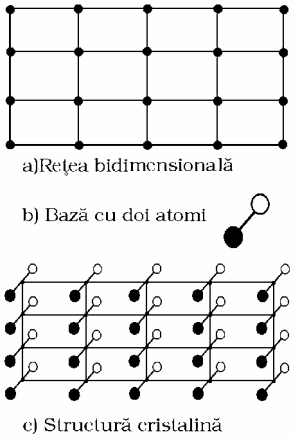


Fig.1.3. Formarea unei structuri cristaline bidimensionale prin ataşarea bazei (b) fiecărui nod al reţelei (a). In figura (c) putem recunoaşte baza şi apoi reţeaua spaţială.

primitivă. Uneori este mai convenabil să alegem o celulă elementară de o formă mai complicată.

Reţeaua spaţială sau reţeaua Bravais nu este altceva decât o abstracţie geometrică. Ea devine o reţea cristalină, cu o anumită structură, numai atunci când fiecărui nod al reţelei i se ataşează o bază de atomi, care este identică în compoziţie, aranjament şi orientare. Relaţia logică de formare a reţelei cristaline este,

REŢEA + BAZĂ = REŢEA CRISTALINĂ.

Formarea unei reţele cristaline plane prin ataşarea a doi atomi în nodurile reţelei este ilustrată in figura 1.3. Numărul minim de atomi, care pot forma o bază este unu, aşa cum este cazul unor metale sau gaze inerte, dar se cunosc atât structuri cristaline anorganice cât şi organice pentru care numărul de atomi ce formează baza poate fi de ordinul miilor. Descrierea unei structuri cristaline ca o reţea plus o bază este utilă atunci când structura este analizată cu ajutorul difracţiei de raze X, neutronilor sau electronilor. O bază de N atomi sau ioni este definită prin grupul de N vectori,

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3, \qquad (j = 1,2,...,N), \tag{1.1.4}$$

care dau poziţiile centrilor atomilor bazei, în raport cu un anumit nod al reţelei. De regulă,

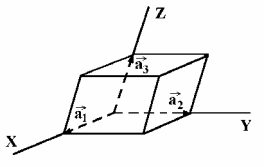


Fig.1.4.Celula primitivă.

$$0 \le x_j, y_j, z_j \le 1.$$

Paralelipipedul, definit de vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$, se numeşte ***celulă primitivă***. O celulă primitivă este un tip particular de celulă elementară şi poate ocupa întregul spaţiu al reţelei sub acţiunea unor operaţii adecvate de translaţie. Celula primitivă este o celulă de volum minim. Există

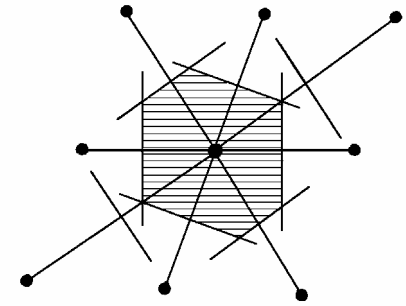


Fig.1.5. Un alt procedeu de alegere a celulei primitive este următorul: (1) se alege un nod al reţelei şi se duc liniile care unesc acest nod cu toate nodurile vecine; (2) pe mijloacele acestor linii se duc drepte (în cazul bidimensional) sau plane (în cazul tridimensional). Volumul cel mai mic, delimitat prin acest procedeu, se numeşte celulă Wigner-Seitz. Întregul spaţiu al reţelei poate fi ocupat cu astfel de celule, la fel ca în figura 1.2.

mai multe moduri de a alege axele fundamentale în celula primitivă pentru o reţea dată. Numărul de noduri care aparţine celulei primitive este egal cu unu. Cu toate că avem noduri în cele opt vârfuri ale paralelipipedului, definit de vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ (Fig.1.4), fiecare nod aparţine, în egală măsură, la toate cele opt celule care se întâlnesc în fiecare nod. Volumul Ω_c al unei celule

primitive, definite de vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ este dat de relația,

$$\Omega_c = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3. \qquad (1.1.5)$$

Baza asociată unui nod al celulei primitive mai poate fi numită şi ***bază primitivă.*** Un alt mod de a alege o celulă primitivă este ilustrat în figura 1.5. Celula obținută în acest mod este cunoscută sub numele de ***celulă primitivă Wigner Seitz***. Ea reprezintă volumul din cristal, limitat de planele care împart în jumătate şi sunt perpendiculare pe distanțele care unesc un nod al rețelei cu vecinii cei mai apropiați.

1.2. ELEMENTE DE SIMETRIE ALE CRISTALELOR.

Numim ***simetrie geometrică*** a spațiului cristalin proprietatea spațiului de a coincide cu el însuşi în urma aplicării unor transformări de simetrie. Operațiile sau transformările de simetrie sunt ***reflexia, rotația şi translația.*** Aceste transformări pot aduce spațiul în coincidență cu el însuşi.

Simetria şi anizotropia proprietăților fizice ale cristalelor apar pregnant în forma lor

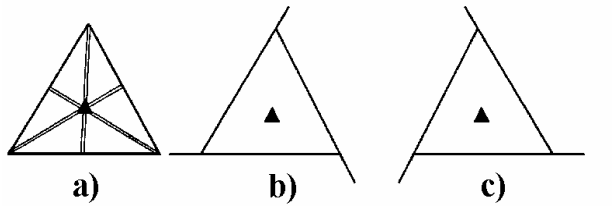


Fig.1.6. Simetria triunghiului echilateral: a - axă de ordinul trei neutră şi trei plane de simetrie; b - axă de ordinul trei dreaptă, fără plane de simetrie; c - o axă de simetrie de ordinul trei, fără plane de simetrie.

exterioară, de poliedru. Subliniem faptul că forma de poliedru cristalin real este totdeauna rezultatul nu numai al anizotropiei vitezei de creştere ci şi al condițiilor exterioare în care a crescut cristalul, de exemplu, gradientul de temperatură, contactul cu cristalele vecine sau cu pereții vasului, influența neomogenităților mediului, acțiunea forței de greutate, etc. Deocamdată să facem abstracție de condițiile reale de creştere a cristalelor şi să examinăm simetria poliedrelor cristaline ideale.

Numim ***figură simetrică*** sau ***poliedru simetric***, acea figură (poliedru), care coincide cu ea însăşi în urma aplicării unor operații de simetrie. Elementele de simetrie sunt conceptele ajutătoare (puncte, linii, drepte, plane), cu ajutorul cărora se poate releva simetria figurii (sau spațiului). In orice transformare simetrică toate distanțele dintre punctele figurii rămân neschimbate, adică nu se produc întinderi, contracții, încovoieri, etc. Transformările simetrice pot fi clasificate în două grupe:

- ***finite*** sau ***punctuale***, în care un singur punct al figurii rămâne pe loc şi,
- ***infinite*** sau ***spațiale***, în care nu rămâne pe loc nici un punct al figurii.

Transformările simetrice finite corespund poliedrelor cristaline ideale, iar cele infinite, simetriei structurilor. Pentru descrierea elementelor de simetrie vom utiliza simbolurile internaționale, adoptate de Congresul Internațional al Cristalografilor. In literatura de fizică şi în cea de cristalografie se

utilizează adesea şi alte sisteme de notare, care vor fi explicate în continuare. Operațiile elementare de simetrie sunt ***translația***, ***reflexia*** (oglindirea) şi ***rotația***. Ele sunt definite de următoarele elemente de simetrie:

Sistemul international

Planul de simetrie.....m

Axa de simetrie.....n $(n = 1, 2, 3, 4, 6)$

Centrul de simetrie.....$\bar{1}$

Planul de simetrie (m) este planul care împarte figura în două părți egale, părți care se raportează una față de alta ca obiectul față de imaginea lui în oglindă. Intr-un cub, de exemplu, se pot număra nouă plane de simetrie (trei plane de simetrie determinate de axele de coordonate şi şase plane de simetrie formate din planele diagonale).

Axa de simetrie (n) este linia dreaptă, în jurul căreia, prin rotație, se obține aceeaşi figură. Unghiul de rotație cel mai mic, este un submultiplu a lui 2π. In caz contrar, figura nu se va suprapune cu ea însăşi după o rotație completă. Numărul n se numeşte ***ordin al axei de simetrie***. El arată de câte ori se va suprapune figura cu ea însăşi la o rotație completă în jurul axei. In figura 1.6 sunt reprezentate trei triunghiuri echilaterale. Fiecare are o axă de simetrie de ordinul trei. Primul triunghi (Fig.1.6a) are, în afară de axa de simetrie, trei plane de simetrie (perpendiculare pe planul desenului), pe când triunghiul al doilea şi al treilea, (Fig.1.6b şi Fig.1.6c), nu au astfel de plane de simetrie. Ele au numai câte o axă de simetrie, dreaptă sau stângă. Considerând aceste triunghiuri ca figuri materiale, le putem defini ca triunghiuri drepte sau stângi. Orice figură, geometrică sau materială, are o axă de simetrie de ordinul 1. Într-adevăr, orice corp rotit cu 360^{o}, în jurul oricărei direcții, se suprapune cu el însuşi. Sfera este figura geometrică cu gradul cel mai înalt de simetrie. Fiecare din mulțimea infinită a diametrelor sale este o axă de ordin infinit (∞), iar prin fiecare diametru trece o mulțime infinită de plane de simetrie. Conul are o axă de simetrie de ordin infinit, care coincide cu axa sa şi se suprapune cu el însuşi dacă este rotit cu orice unghi în jurul acestei axe. In acelaşi timp, orice plan, care trece prin această axă, este un plan de simetrie al conului şi astfel, conul are o mulțime infinită de plane de simetrie. Atât în natură (flori, animale, fructe, etc.) cât şi în operele de artă, se găsesc axe de simetrie de orice ordin, de la 1 la ∞. In formele geometrice ale cristalelor sunt posibile numai axele de simetrie 1, 2, 3, 4 şi 6. Să demonstrăm acest lucru în continuare. Să presupunem că o axă de simetrie de ordinul n şi unghi de rotație $\alpha = 2\pi / n$, iese normal din planul desenului în punctul A_1, care este un nod din şirul $A_1, A_2, A_3, \ldots$, aşa cum se poate observa din figura 1.7. Este evident faptul că din fiecare punct analog al acestui şir va ieşi câte o astfel de axă. Dacă o rotație cu unghiul $\alpha = 2\pi / n$, în jurul axei din punctul A_1, deplasează punctul A_2 în poziția A_2', atunci o rotire de acelaşi unghi în jurul axei care iese din punctul A_2, va aduce punctul A_1 în poziția A_1'. Punctele $A_1', A_2', A_3', \ldots$, vor forma un şir de puncte omoloage, paralel cu şirul $A_1, A_2, A_3, \ldots$. Întrucât punctele A_1' şi A_2', prin definiție, sunt noduri ale rețelei spațiale şi se pot substitui reciproc prin deplasarea paralelă a cristalului, rezultă că

segmentul $x = A_1'A_2'$ trebuie să fie o perioadă de translație a cristalului, adică, $x = Na$, unde a este cea mai mică perioadă de translație a cristalului, iar N este un număr întreg. Din figura 1.7, rezultă imediat relația,

$$a = 2a\cos\alpha + Na,$$

sau,

$$\cos\alpha = \frac{1-N}{2}\cdot \qquad (1.2.1)$$

Din condiția,

$$-1 \le \cos\alpha \le +1,$$

se obțin toate valorile posibile ale unghiului α :

N	3	2	1	0	-1
$\cos\alpha$	-1	-1/2	0	1/2	1
α	180^o	120^o	90^o	60^o	360^o
Ordinul axei de simetrie	2	3	4	6	1

Prin urmare, din condițiile de periodicitate şi continuitate a şirului de puncte omoloage, rezultă existența numai a axelor de simetrie de ordinul 1, 2, 3, 4, şi 6. In mod similar se poate demonstra că atât în rețeaua plană cât şi în cea spațială nu pot exista decât axe de simetrie de aceleaşi ordine. Remarcăm faptul că axa de simetrie de ordinul cinci a fost pusă în evidență în structurile biologice "ale cristalelor de natură vie". Se crede că axa de simetrie de ordinul cinci este, pentru organismele

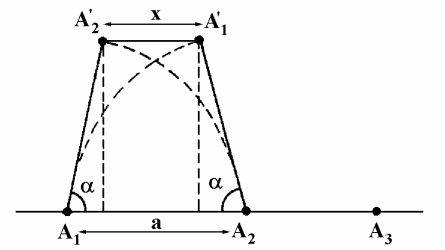


Fig.1.7. Schemă pentru demonstrarea imposibilității existenței axei de simetrie de ordinul cinci, într-un mediu cristalin.

vii, un original instrument al luptei pentru existență, de garanție împotriva cristalizării.

Centrul de simetrie $(\bar{1})$ (***centrul de inversie, sau centrul egalității inverse***) se defineşte ca fiind un anumit punct din interiorul unei figuri, care se caracterizează prin aceea că orice dreaptă care trece prin el întâlneşte punctele omoloage (corespondente) ale figurii de ambele părți ale lui şi la distanțe egale. Astfel, transformarea simetrică în raport cu un centru de simetrie este o reflexie față de un punct. Structura cristalină are un centru de simetrie dacă în urma operației de inversie, $\vec{r} \to -\vec{r}$, coincide cu ea însăşi ($\vec{r}$ este un vector care defineşte un punct arbitrar al rețelei). Centrul de simetrie se notează cu simbolul $\bar{1}$.

Aplicarea succesivă a operației de rotație în jurul unei axe cu unghiul de rotație $\alpha_n = 2\pi/n$ şi reflexia în planul perpendicular pe aceasta dă naştere unei noi operații de simetrie care se numeşte ***simetrie de rotație-reflexie***. Acestei operații de simetrie îi corespunde elementul de simetrie numit ***axă de rotație-reflexie de ordinul n.***

Produsul dintre o rotație elementară de unghi $\alpha_n = 2\pi/n$ şi inversia $\bar{1}$, indiferent de ordine, dă naştere unei noi operații de simetrie, care se numeşte ***rotație elementară-inversie***. Elementul de simetrie, corespunzător acestei operații, este numit ***axă de rotație-inversie*** şi se notează cu $\bar{n}(\bar{1}\cdot n = n\cdot\bar{1} = \bar{n})$. Ca şi axele de rotație, axele de rotație-inversie pot fi numai de ordinele 1, 2, 3, 4 şi 6. Dintre rotațiile elementare-inversii, două fac parte din operațiile enumerate mai sus. Astfel, acțiunea axei de inversie $\bar{1}$ este echivalentă cu acțiunea centrului de simetrie, iar

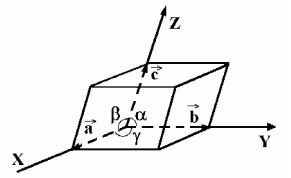


Fig.1.8. Paralelipipedul elementar (notațiile standard).

acțiunea axei $\bar{2}$ este echivalentă cu acțiunea unui plan de simetrie $(\bar{2} \equiv m)$. Celelalte rotații de inversie sunt noi. In notarea internațională sunt acceptate următoarele simboluri:

- n - axă de simetrie de ordinul n (n=1, 2, 3, 4, 6) (de fapt în codul internațional această axă se notează cu X sau cu X_n; de regulă se înlocuieşte această notație cu simbolul n, deoarece cu X se notează prima axă de coordonate);
- $\bar{n}$ - axă de simetrie de inversie de ordinul n;
- m - plan de simetrie;
- nm - axă de simetrie de ordinul n şi m plane de simetrie ce trec prin ea;
- $\frac{n}{m}$ sau n/m - axă de simetrie de ordinul n şi plan de simetrie, perpendicular pe ea. Dacă n este par atunci mai există şi un centru de simetrie;
- $n2$ - axă de simetrie de ordinul n şi, perpendicular pe ea, o axă de simetrie de ordinul doi;

- $\frac{n}{m}m$ sau n/mmm - axă de simetrie de ordinul n şi plane de reflexie paralele şi perpendiculare faţă de ea.

In funcţie de simetria geometrică cristalele se împart în categorii, sisteme şi singonii. Înainte de a explicita această clasificare a cristalelor să introducem, mai întâi, noţiunea de direcţie particulară într-un cristal. Direcţia singulară, ce nu se mai repetă într-un cristal, se numeşte ***direcţie particulară*** sau ***direcţie unică***. De exemplu, axa de ordinul 4 dintr-o piramidă tetraedrică sau axa de ordinul 6 dintr-un creion hexaedric sunt direcţii particulare. Nici un alt element de simetrie, existent în aceste poliedre, nu poate fi repetat astfel încât să obţinem încă o axă de ordinul 4 sau o a doua axă de ordinul 6. Intr-un cub, axa de ordinul 4 nu este unică; sunt trei asemenea axe şi fiecare dintre ele poate fi confundată cu alta, de acelaşi fel, de pildă, prin reflexia pe oricare dintre cele şase plane de simetrie diagonale ale cubului. Nu numai axele de simetrie, ci oricare direcţie din cub se repetă obligatoriu simetric. Cu alte cuvinte, într-un cub nu există direcţii unice. Direcţiile, care se repetă într-un cristal, sunt legate între ele prin elemente de simetrie şi se numesc ***direcţii simetric echivalente***.

In funcţie de numărul de direcţii particulare (unice) şi de axele de simetrie existente, cristalele se împart în trei categorii:

- ***categoria superioară*** - nu conţine direcţii unice ci numai câteva axe de simetrie de ordin superior lui 2 (de exemplu, cubul);

- ***categoria medie*** - conţine o singură direcţie particulară, care coincide cu o axă de simetrie unică, de ordinul 3, 4 sau 6, adică mai mare ca 2 (de exemplu, prisma trigonală, prisma tetragonală şi prisma hexagonală);

- ***categoria inferioară*** - conţine câteva direcţii particulare şi nu are axe de simetrie de ordin mai mare decât 2 (de exemplu, aşa numita prismă rombică, care are trei axe 2). Cristalele, care fac parte din această categorie au cea mai puternică anizotropie a proprietăţilor fizice.

La rândul lor, cele trei categorii se împart în şapte sisteme după criteriul simetriei şi după combinaţiile dintre axele de simetrie.

Astfel, categoria inferioară se împarte în trei sisteme:

(1) ***sistemul triclinic*** (cu trei înclinări) nu conţine nici axe şi nici plane de simetrie;
(2) ***sistemul monoclinic*** ("uniînclinat") - conţine numai o singură axă de simetrie, de ordinul doi, sau un singur plan de simetrie, sau o axă şi un plan de simetrie;
(3) ***sistemul rombic*** - cristalul are mai mult de o axă de ordinul doi sau mai mult de un plan de simetrie;

Categoria medie se subdivide în trei sisteme;

(1) ***sistemul trigonal*** - conţine o singură axă principală de simetrie 3 sau $\bar{3}$;
(2) ***sistemul tetragonal*** - conţine o singură axă principală de simetrie 4 sau $\bar{4}$;
(3) ***sistemul hexagonal*** - conţine o singură axă principală de simetrie 6 sau $\bar{6}$.

Categoria superioară constă dintr-un singur sistem;

(1) ***sistemul cubic***, care se caracterizează prin prezenţa a patru axe de simetrie de ordinul trei (diagonalele cubului).

In loc de împărţirea categoriilor în şapte sisteme, ele se pot împărţi în şase singonii. Noţiunea de

singonie (unghi asemănător) coincide cu noțiunea de sistem pentru toate sistemele cu excepția sistemelor trigonal şi hexagonal.

Împărțirea în singonii determină alegerea sistemului de coordonate cristalografic şi a tripletului de vectori ai bazei, care-l caracterizează $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ sau, altfel spus, alegerea matricei a, b, c, α, β, γ (Fig.1.8).

Categoria superioară conține o singură singonie - cea cubică. Aceasta este unica singonie, căreia îi corespunde sistemul de coordonate obişnuit cu $a = b = c$ şi $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$. In acest caz celula elementară este un cub. Drept axe de coordonate se iau trei axe de ordinul 4 sau 2, rectangulare.

Tabelul 1.1. Gruparea cristalelor în categorii, singonii şi sisteme.

Categoria	Singonia	Sistemul	Simetria caracteristică	Forma celulei elementare	Axele de coordonate
Inferioară	Triclinică	Triclinic	Nu există	Paralelipiped oblic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$
	Monoclinică	Monoclinic	Axă 2 sau plan de simetrie	Prismă dreaptă, paralelograme la baze	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o \neq \gamma$
	Rombică	Rombic	Trei axe 2 sau trei plane de simetrie	Paralelipiped drept	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Medie	Hexagonală	Hexagonal	Axă 6 sau $\bar{6}$	Prismă cu bază sub formă de romb cu unghiul de 120^o	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$
		Trigonal	Axă 3 sau $\bar{3}$		
	Tetragonală	Tetragonal	Axă 4 sau $\bar{4}$	Prismă cu baza un pătrat	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Superioară	Cubică	Cubic	Patru axe 3	Cub	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$

Cristalele din singonia cubică au obligatoriu patru axe de ordinul 3 (diagonalele cubului). Noțiunile de sistem cubic şi de singonie cubică coincid. In categoria medie intră două singonii:

- singonia tetragonală - conține o axă principală 4 sau $\bar{4}$;

- singonia hexagonală - conține o axă principală 6 sau $\bar{6}$, ori 3 sau $\bar{3}$.

In aceste singonii, întotdeauna ca axă principală se alege axa $Z(X_3)$, axele $X(X_1)$ şi $Y(X_2)$ găsindu-se în planul perpendicular pe axa principală. Segmentele de pe axele X şi Y sunt egale în acest caz (a=b). Din acest motiv, metrica cristalelor din categoria medie se caracterizează prin raportul c/a, care este diferit pentru diferite substanțe, el fiind o caracteristică a substanțelor. In cazul cristalelor tetragonale noțiunile de sistem şi singonie coincid. Pentru cristalele din sistemele hexagonal şi trigonal se poate alege un singur sistem de coordonate, aşa numitul sistem hexagonal de coordonate. Astfel, unica axă 3 sau $\bar{3}$ (trigonală) ori 6 sau $\bar{6}$ (hexagonală) se ia drept axă Z. Axele X şi Y se află într-un plan perpendicular pe axa Z, făcând între ele un unghi de 120^o. Celula elementară a acestei singonii este compusă din trei celule primitive.

Pentru singonia rombică (ortorombică) $(a \neq b \neq c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90^o)$ se utilizează un sistem de axe rectangular cu segmente inegale, fiind obligatorie condiția c < a <b. Axele de coordonate se iau după axele de ordinul doi sau perpendiculare la planul de simetrie. In singonia monoclinică $(a \neq b \neq c;\ \alpha = \gamma = 90^o \neq \beta)$ axa Y fiind paralelă cu axa 2 sau perpendiculară pe m, axele X şi Z se află în planul normal la Y, dar atât dispunerea lor cât şi unghiul dintre ele nu sunt date prin elementele de simetrie. Ele se aleg după şirurile de atomi din structura cristalului sau după muchiile formei exterioare a cristalelor. Este posibilă şi o altă alegere a axelor când axa 2 sau normala la m este paralelă cu axa Z (aşa numita a doua dispunere a singoniei monoclinice).

In sistemul triclinic $(a \neq b \neq c;\ \alpha \neq \beta \neq \gamma)$, nici o axă nu este dată prin elemente de simetrie, ele alegându-se după muchiile cristalului, cu condiția obligatorie c<a<b. Gruparea cristalelor în categorii, sisteme şi singonii este cuprinsă în Tabelul 1.1. Subliniem faptul că în cristalografie sunt extrem de importante regulile de dispunere a elementelor de simetrie după anumite axe de coordonate, deoarece de aceasta depinde univocitatea indexării.

1.3. TIPURI FUNDAMENTALE DE REȚELE CRISTALINE.

Transformarea simetrică fundamentală a structurilor cristaline constă în repetarea infinită prin translație. O structură cristalină este constituită din particule sau grupuri de particule legate între ele prin diferite transformări de simetrie. Combinarea translațiilor cu fiecare dintre elementele de simetrie generează noi elemente de simetrie, care se repetă la infinit în spațiu. Pentru fiecare structură cristalină este caracteristic setul său de translații elementare sau grupul translațiilor, care defineşte rețeaua spațială.

Pentru descrierea oricărui corp solid cristalin se utilizează noțiunea fundamentală de ***rețea Bravais***, care caracterizează structura periodică, formată prin repetarea periodică a unor elemente din cristal. Aceste elemente pot fi atomi, grupuri de atomi, molecule, ioni, etc. Remarcăm faptul că în noțiunea de rețea Bravais intră numai geometria dispunerii acestor elemente nu şi ce reprezintă în realitate aceste elemente care se repetă. Noțiunea de rețea Bravais se poate defini în două moduri.

- Rețeaua Bravais este o structură periodică infinită, formată din puncte discrete care au aceeaşi dispunere spațială indiferent de punctul din care ar fi privită.

- Rețeaua Bravais spațială constă din toate punctele ale căror poziții sunt definite de vectorii de forma,

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + \vec{n}_2\vec{a}_2 + \vec{n}_3\vec{a}_3 ,$$

unde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ sunt trei vectori arbitrari, necoplanari, iar n_1, n_2 şi n_3 sunt numere întregi (pozitive sau negative), care pot lua toate valorile întregi posibile. Astfel, pentru a ajunge în punctul $\vec{R}_n$ trebuiesc parcurşi n_i paşi, fiecare cu lungimea a_i şi în direcția $\vec{a}_i(i = 1, 2, 3)$. Vectorii $\vec{a}_i(i = 1, 2, 3)$, din definiția (b), se numesc vectori fundamentali şi se spune că ei generează rețeaua Bravais.

Se poate arăta uşor că cele două definiții pentru rețeaua Bravais sunt echivalente. Uneori, rețeaua Bravais se mai defineşte ca fiind un sistem infinit de puncte, care se obține prin repetarea operației de translație, aplicată unui singur punct. Cum toate punctele unei rețele Bravais sunt echivalente rezultă că o astfel de rețea ar trebui să fie infinită. In realitate noi analizăm cristale cu dimensiuni finite şi, dacă dimensiunile lor sunt rezonabile (de ordinul a $1mm^3$ sau $1cm^3$), atunci, numărul de noduri al unei rețele Bravais corespunzătoare va fi foarte mare. Din aceste motive noțiunea matematică abstractă de sistem infinit de puncte reprezintă o idealizare foarte utilă atunci când sunt studiate diferite proprietăți ale cristalelor. In cazul când sunt studiate fenomenele de suprafață, noțiunea de rețea Bravais joacă din nou un rol important, dar în acest caz trebuie să ținem cont de faptul că volumul cristalului ocupă numai o anumită fracțiune din volumul unei rețele Bravais ideale.

Adesea noi analizăm cristalele de dimensiuni finite nu pentru faptul că fenomenele de suprafață ar fi importante, ci pentru simplitatea raționamentelor. Dacă sunt cunoscuți vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$, atunci se studiază rețeaua Bravais finită, cu N noduri, formată din mulțimea de puncte,

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + \vec{n}_2\vec{a}_2 + \vec{n}_3\vec{a}_3 ,$$

unde,

$$0 \le n_1 < N_1 ;\ 0 \le n_2 < N_2 ;\ 0 \le n_3 < N_3,$$

iar,

$$N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3.$$

Din cele două definiții ale rețelei Bravais, a doua este mai riguroasă din punct de vedere matematic şi stă la baza oricărei analize formale a structurii cristaline. Cu toate acestea ea prezintă două neajunsuri. In primul rând, pentru orice tip de rețea Bravais, alegerea vectorilor fundamentali este nedeterminată. Există o infinitate de posibilități neechivalente în alegerea vectorilor fundamentali şi, din acest punct de vedere, este nedorit (iar uneori, greşit) a se construi o teorie pe o alegere particulară. In al doilea rând, când avem o rețea particulară de puncte, de regulă, se poate remarca imediat dacă este satisfăcută prima definiție chiar dacă existența sau absența unui set de vectori fundamentali este mai dificil de confirmat imediat. In continuare vom analiza principalele tipuri de rețele Bravais.

REȚELE BRAVAIS UNIDIMENSIONALE.

O rețea ideală, care permite obținerea unor informații utile şi în cazuri mai generale, este rețeaua unidimensională în care nodurile sunt distribuite periodic, de-a lungul unei drepte infinite (Fig.1.9). Dacă în nodurile rețelei se află atomi identici, atunci avem o rețea cristalină simplă (Fig.1.9a). Vectorul $\vec{a}_1$, care uneşte doi atomi vecini, este un vector fundamental. Cu ajutorul lui putem construi întreaga rețea folosind relația $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1$, unde n_1 este un număr întreg oarecare. Alegerea vectorului fundamental $\vec{a}_1$ este unică deoarece o altă alegere nu ar permite obținerea tuturor nodurilor rețelei. De exemplu, dacă am alege ca vector fundamental pe $\vec{a}_1' = 2\vec{a}_1$, atunci, printr-un vector de forma $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1'$, nu am putea obține toate nodurile rețelei pentru orice n întreg. Astfel, din mulțimea vectorilor, care unesc două noduri, numai $\vec{a}_1$ poate fi considerat vector fundamental deoarece el este vectorul de lungime minimă cu ajutorul căruia se poate construi întreaga rețea.

Celula elementară, în acest caz, este reprezentată prin segmentul de dreaptă cuprins între două noduri vecine arbitrare, deoarece cu ajutorul lui putem construi, prin translație, întreaga rețea. Dacă celula elementară conține un singur nod, ea se numeşte ***celulă primitivă***. Celula elementară, construită cu ajutorul vectorului $\vec{a}_1'$ (Fig.1.9a), nu este o celulă primitivă deoarece conține doi atomi. Observăm că nodurile de la capetele unei celule participă la numărul de noduri din celulă cu 1/2, deoarece ele aparțin la două celule vecine. Dacă în rețeaua din figura 1.9a plasăm o bază formată din doi atomi diferiți, atunci se obține o structură cristalină complexă, în care celula elementară este construită pe vectorul $\vec{a}_1$ şi conține doi atomi diferiți (Fig.1.9b).

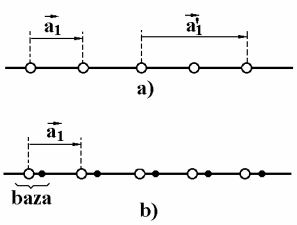


Fig.1.9. Rețele cristaline unidimensionale: a) simplă; b) complexă.

Nodurile rețelei Bravais, care se află la distanța cea mai mică față de un nod dat, poartă denumirea de ***vecini de ordinul întâi***. Aceste noduri se află la ceeaşi distanță față de nodul ales şi, în spațiu, sunt situate pe o sferă, care se numeşte ***sferă de coordinație***. Datorită periodicității rețelei Bravais, oricare nod are acelaşi număr de vecini de ordinul întâi. Din acest motiv, acest număr este o caracteristică a rețelei şi poartă denumirea de ***număr de coordinație***. In acelaşi mod pot fi definiți şi vecinii de ordinul doi, trei,... şi situați pe a doua, a treia,... sferă de coordinație. Numărul vecinilor de ordinul întâi, în cazul rețelei cristaline simple, este 2, iar în cazul rețelei unidimensionale complexe

este 1. Razele sferelor de coordinație, în acest caz, sunt nişte segmente şi reprezintă distanțele până la vecinii de ordinul respectiv.

Remarcăm faptul că putem realiza orice structură cristalină unidimensională, oricât de complexă, pornind de la o rețea cu noduri echidistante în care plasăm o bază (adică un atom sau un grup de atomi).

REȚELE BRAVAIS PLANE.

Cu ajutorul rețelei Bravais unidimensionale se pot construi cinci tipuri de rețele Bravais bidimensionale prin deplasarea acesteia, în plan, cu un vector de forma $n_2\vec{a}_2$, într-o direcție, care face un unghi diferit de zero cu direcția rețelei unidimensionale (Fig.1.10). Vectorii $\vec{a}_1$ şi $\vec{a}_2$, în acest caz, sunt vectori fundamentali ai rețelei bidimensionale, cu nodurile date de vectorul de poziție,

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad \text{sau} \quad \vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b},$$

unde n_1 şi n_2 sunt nişte numere întregi.

Mulțimea operațiilor de simetrie, care aplicate într-un nod oarecare, lasă rețeaua invariantă, poartă denumirea de ***grup punctual al rețelei***. Rețeaua din figura 1.10a a fost desenată pentru $\vec{a} = \vec{a}_1$ şi $\vec{b} = \vec{a}_2$ arbitrari. O astfel de rețea este cunoscută sub numele de ***rețea oblică*** şi ea este invariantă numai la rotațiile de unghi $\pi(n=2)$ şi $2\pi(n=1)$, în jurul oricărui nod. Aceasta este cea mai generală rețea Bravais bidimensională şi este caracterizată prin $|\vec{a}_1| = |\vec{a}| \neq |\vec{a}_2| = |\vec{b}|$ şi unghiul dintre $\vec{a}$ şi $\vec{b}$, $\gamma \neq 90^o$ (Fig1.10a). In acest tip de rețea celula elementară poate fi aleasă în diferite moduri.

Toate celulele construite pe vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{b}$ sunt primitive deoarece conțin un singur nod. De observat că nodurile din colțurile celulei participă cu1/4 la celula respectivă, ele aparținând în acelaşi timp la patru celule vecine. Astfel, elementele de simetrie ale rețelei Bravais oblice sunt translația discretă şi rotația de $180^o(n=2)$, în jurul axelor ce trec prin noduri, prin centrul celulei primitive sau prin mijloacele laturilor celulei primitive (pentru rețelele plane rotația de unghi π este echivalentă cu inversia).

Structura cristalină simplă, corespunzătoare rețelei Bravais oblice, păstrează elementele de simetrie ale rețelei în timp ce, structurile complexe (cu baze formate din doi sau mai mulți atomi diferiți) prezintă, în general, mai puține elemente de simetrie decât structurile simple. Rețelele bidimensionale pot fi invariante şi la rotații cu $2\pi/4,\ 2\pi/3$ sau $2\pi/6$, sau la oglindiri. Astfel, se poate arăta că, impunând condiții restrictive asupra vectorilor fundamentali $\vec{a} = \vec{a}_1$ şi $\vec{b} = \vec{a}_2$, cât şi asupra unghiului dintre ei, putem construi rețele care să fie invariante la una sau mai multe din aceste operații noi. Există patru tipuri distincte de astfel de restricții şi fiecare conduce la ceea ce poate fi numit tip special de rețea bidimensională. Rețeaua Bravais plană, pentru care $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$, dar $\gamma = 90^o$, se numeşte ***rețea dreptunghiulară*** (Fig.1.10b). Pentru această rețea, celulele elementare se aleg la fel ca la rețeaua oblică. Ea posedă aceleaşi elemente de simetrie ca rețeaua oblică şi, în

plus, mai posedă axe de simetrie (notate cu n), pe direcțiile vectorilor $\vec{a}$ şi $\vec{b}$ şi pe direcțiile mediatoarelor acestor vectori. Celula primitivă, construită pe vectorii $\vec{a}'$ şi $\vec{b}'$, nu reflectă toate elementele de simetrie ale rețelei dreptunghiulare, care se găsesc la celula primitivă construită pe vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{b}$ (caracteristică a rețelei dreptunghiulare) (Fig.1.10b). Dacă $|\vec{a}| = |\vec{b}|$, atunci se obține un alt tip de rețea Bravais plană care se numeşte ***rețea pătratică*** (Fig.1.10c). Pe lângă elementele de simetrie ale rețelei dreptunghiulare, rețeaua pătratică mai are două axe de rotație de ordinul patru care trec prin centrul celulei elementare şi prin noduri. Mai remarcăm faptul că simetria corespunzătoare axelor de ordinul patru implică existența axelor de reflexie, care pot să nu fie considerate ca elemente de simetrie independente. Rețeaua Bravais plană, caracterizată prin $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ şi $\gamma = 60^o$ (Fig.1.10d), se numeşte ***rețea hexagonală*** şi are ca elemente de simetrie translația discretă, axe de rotație de ordinul 6, care trec prin noduri, axe de ordinul 3, care trec prin centrul triunghiului format din trei noduri vecine şi axe de ordinul 2, ca în cazul rețelei oblice. Rețeaua Bravais plană, caracterizată prin $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ şi $\gamma \neq 60^o$ sau 90^o se numeşte rețea rombică (Fig.1.10e). Această rețea se mai numeşte şi ***dreptunghiulară centrată***, deoarece cu vectorii $\vec{a}'$ şi $\vec{b}'$ ($|\vec{a}'| \neq |\vec{b}'|$ şi $\gamma' = 90^o$) se poate construi o celulă dreptunghiulară centrată, neprimitivă (Fig.1.10e). Rețeaua plană rombică are ca elemente de simetrie, în afară de cele ale rețelei oblice, diagonalele rombului construit pe vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{b}$, care sunt axe de reflexie. Se poate demonstra uşor că aceste cinci rețele sunt singurele rețele Bravais plane. Structurile cristaline, construite din rețele Bravais plane, au următoarele caracteristici: constantele rețelei $|\vec{a}_1| = |\vec{a}| = a$ şi $|\vec{a}_2| = |\vec{b}| = b$; volumul(aria) celulei elementare ($\Omega_c = |\vec{a} \times \vec{b}|$); numărul atomilor pe celula elementară; numărul vecinilor de ordinul întâi (doi la rețelele oblice, dreptunghiulare şi rombice; patru la rețeaua pătratică şi Şase la rețeaua hexagonală).

REȚELE BRAVAIS TRIDIMENSIONALE.

Aşa cum am văzut mai sus, în plan, grupurile punctuale permit construirea a numai cinci tipuri de rețele Bravais. In trei dimensiuni grupurile de simetrie punctuală impun 14 tipuri diferite de rețele, arătate în tabelul.1.2. Se poate arăta uşor că cele 14 tipuri de rețele spațiale pot fi generate prin deplasarea rețelei plane după o direcție, care nu este conținută în planul inițial, cu un vector de forma $n_3\vec{c}$ (n_3 fiind un număr întreg). In acest caz, vectorii fundamentali ai rețelei tridimensionale sunt $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, iar orice nod al rețelei este determinat de vectorul de poziție,

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c},$$

unde $n_i (i = 1, 2, 3)$ sunt numere întregi pozitive sau negative.

La fel ca în cazul rețelei plane vom defini: ***celula elementară*** ca fiind poliedrul cu ajutorul căruia se poate construi întreaga rețea prin translații discrete; ***celula primitivă*** ca fiind celula elementară ce conține un singur nod şi ***celula simetrică*** (care, în general, nu este primitivă) ca fiind celula care

posedă numărul maxim de elemente de simetrie al rețelei respective. Rețelele Bravais tridimensionale se deosebesc unele de altele prin mărimea relativă a vectorilor fundamentali $\vec{a} = \vec{a}_1$, $\vec{b} = \vec{a}_2$, $\vec{c} = \vec{a}_3$ şi prin unghiurile dintre aceştia (Fig.1.8).

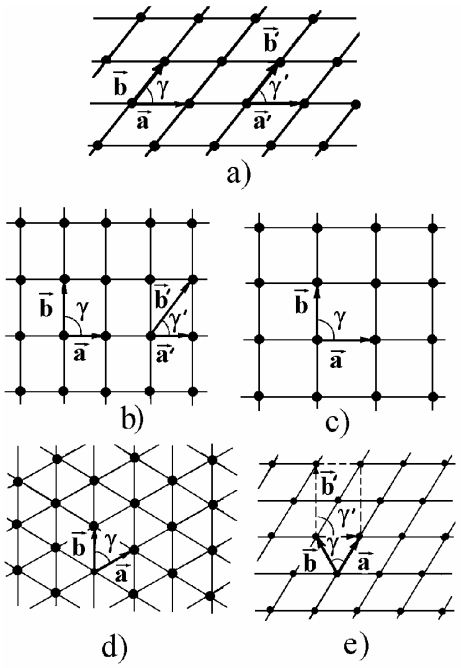


Fig.1.10. Rețele Bravais plane: (a) rețeaua Bravais oblică $(|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ **şi** $\gamma \neq 90^\circ)$; **(b) rețeaua Bravais dreptunghiulară** $(|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ **şi** $\gamma = 90^\circ)$; **(c) rețeaua Bravais pătratică** $(|\vec{a}| = |\vec{b}|$ **şi** $\gamma = 90^\circ)$; **(d) rețeaua Bravais hexagonală** $(|\vec{a}| = |\vec{b}|$ **şi** $\gamma = 60^\circ)$; **(e) rețeaua Bravais rombică (sau rectangular centrată)** $(|\vec{a}| = |\vec{b}|$ **şi** $\gamma \neq 90^\circ$ **sau** $60^\circ)$.

Celulele elementare prezentate în Tabelul 1.2 sunt celule elementare convenționale, care nu sunt întotdeauna şi celule primitive. Uneori o celulă neprimitivă are o legătură mai evidentă cu elementele de simetrie punctuală decât celula primitivă.

In continuare vom discuta cele 14 tipuri de rețele Bravais tridimensionale, urmând clasificarea lor în sisteme (Tabelul.1.2).

A. ***Sistemul triclinic*** se construieşte pornind de la reţeaua oblică, aşezând planele în aşa fel încât nodurile din planele succesive să nu se afle pe aceeaşi verticală. In acest caz avem, $|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha \neq \beta \neq \gamma (\neq 90^o)$, iar o analiză mai în detaliu arată, că în acest fel se poate construi o singură reţea, care se numeşte,

- ***reţea triclinică simplă*** (cu simbolul **P**). Celula elementară este un paralelipiped oblic, având ca bază un paralelogram.

B. ***Sistemul monoclinic*** conţine două tipuri de reţele Bravais

- (2) ***reţeaua monoclinică*** simplă (cu simbolul **P**) şi,

- (3) ***reţeaua monoclinică*** cu feţe centrate (cu simbolul **C**). Aceste reţele se pot construi pe baza reţelei plane oblice. In primul caz nodurile din planele succesive se află pe aceeaşi verticală, în timp ce, în al doilea caz, nodurile din planul următor se află pe perpendicularele din planul precedent. Astfel, reţeaua monoclinică cu feţe centrate apare ca o reţea complexă deoarece conţine două noduri în celula elementară. Observăm că nodurile din colţuri contribuie cu 1/8, iar cele de pe feţe cu 1/2, la numărul total de noduri, care revine unei celule. Celula elementară a reţelei monoclinice se caracterizează prin $|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = 90^o \neq \gamma$.

C. ***Sistemul ortorombic*** (ortogonal sau rombic) are ca celulă elementară un paralelipiped drept cu bază dreptunghiulară ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = \gamma (\neq 90^o)$) şi conţine patru tipuri de reţele Bravais :

- (4) ***ortorombică simplă*** (cu simbolul **P**), care se construieşte pornind de la reţeaua plană dreptunghiulară, aşezând nodurile pe aceeaşi verticală;

- (5) ***ortorombică cu baze centrate*** (cu simbolul **C**), se construieşte pornind de la reţeaua plană rombică în aşa fel încât nodurile din planele succesive să fie unele deasupra altora. Această reţea este complexă deoarece celula elementară conţine două noduri. Remarcăm că nodurile de pe feţe contribuie cu 1/2 la numărul nodurilor fiecărei celule;

- (6) ***ortorombică cu volum centrat*** (cu simbolul **I**), care se construieşte din reţeaua plană dreptunghiulară, aşezând nodurile din planele succesive pe perpendicularele duse din centrele dreptunghiurilor din planul precedent. Şi în acest caz celula elementară a reţelei este o celulă complexă;

- (7) ***ortorombică cu feţe centrate*** (cu simbolul **F**), se construieşte pornind de le reţeaua plană rombică în aşa fel încât considerând trei plane consecutive, nodurile din planul al treilea trebuie să se afle deasupra nodurilor din primul plan. Celula elementară a reţelei este, de asemenea, o celulă complexă, având 4 noduri.

D. ***Sistemul tetragonal*** (sau pătratic) are ca celulă elementară o prismă dreaptă cu baza un pătrat ($|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$) şi se poate construi pornind de la rețeaua plană pătratică în două moduri:

- (8) ***tetragonală simplă*** (cu simbolul **P**), în care nodurile din planele succesive se aşează unele deasupra altora;

- (9) ***tetragonală cu volum centrat*** (cu simbolul **I**), în care nodurile din planele succesive se aşează deasupra centrelor pătratelor din planele precedente. Această rețea este tot complexă, deoarece conține două noduri în celula elementară.

E. ***Sistemul hexagonal*** se construieşte pornind de la rețeaua plană hexagonală, prin aşezarea nodurilor din planele succesive, unele deasupra altora. Acest sistem conține o singură rețea Bravais;

- (10) **hexagonală simplă**, caracterizată prin $|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = 90^o$, iar $\gamma = 60^o$ sau $\gamma = 120^o$.

F. ***Sistemul cubic*** ($|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$) se construieşte plecând de la rețeaua plană pătratică şi conține trei tipuri de rețele Bravais (Tabelul 1.2):

- (11) ***cubică simplă*** (cu simbolul **P** sau **CS**);

- (12) ***cubică cu volum centrat*** (cu simbolul **I** sau **CVC**);

- (13) ***cubică cu fețe centrate*** (cu simbolul F sau **CFC**).

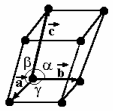
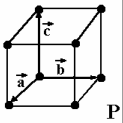
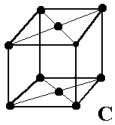
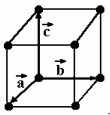
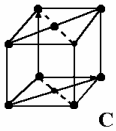
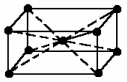
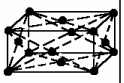
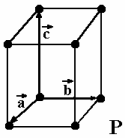
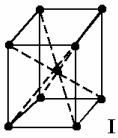
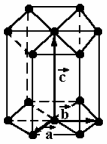
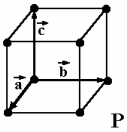
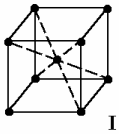
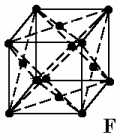
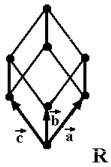
  Prima este o rețea simplă, iar ultimele două sunt complexe, având 2 şi respectiv, 4 noduri în celula elementară.

G. ***Sistemul romboedric*** (sau trigonal), se generează pornind de la rețeaua plană rombică, aşezând nodurile din planele succesive pe perpendicularele din centrele romburilor din planele precedente, astfel că $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$. Acest sistem conține o singură rețea Bravais;

- (14) ***trigonală simplă***.

  Celulele notate cu **P** în Tabelul 1.2 sunt celule primitive. Fiecărei celule îi revine un singur nod din rețea. Intr-adevăr, cele opt noduri din colțurile unei celule aparțin, fiecare, la încă 7 celule vecine, aşa că numai o optime, din cele 8 noduri, poate fi

Tabelul 1.4. Cele 14 tipuri de rețele Bravais.

Sistemul	Rețeaua cristalografică			
	primitivă	cu bazele centrate	centrată în volum	cu fețele centrate
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 P			
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	 P	 C		
Ortorombic $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 P	 C	 I	 F
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 P		 I	
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	 P			
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 P		 I	 F
Trigonal (romboedral) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 R			

atribuită celulei considerate. Cum $8 \times \frac{1}{8} = 1$, celulei **P** îi revine un singur nod. Când celula elementară mai conține câte un nod în centrul a două fețe opuse, ea este numită ***celulă elementară cu fața A, B, sau C centrată***, literele A, B, C indicând care dintre cele

trei perechi de fețe este centrată: A- sunt centrate fețele normale la translația $\vec{a}$, adică la axa X, s.a.m.d.

Celulele care au şi în centru un nod se numesc ***celule cu volum centrat*** şi se notează cu **I** (de la cuvântul englezesc *inner*).

Când toate fețele celulei conțin câte un nod în centrul lor, sunt numite ***celule cu fețe centrate*** şi se notează cu litera **F**. Rețeaua romboedrică are celula elementară notată cu **R** şi mai poate fi considerată ca o rețea hexagonală centrată.

Cele 14 rețele Bravais, descrise mai sus, epuizează toate rețelele de translație posibile, care descriu orice structură cristalină. In structura unui cristal, rețelele Bravais se pot întrepătrunde una cu alta, astfel încât, în nodurile diferitelor rețele să poată sta fie acelaşi tip de atomi, fie atomi diferiți.

Toate combinațiile posibile ale operațiilor de simetrie punctuală dau, în total, 32 operații posibile, numite grupuri punctuale, sau clase cristaline. Dintre acestea numai unele sunt compatibile cu o rețea dată. De exemplu, pentru sistemul triclinic, există numai două clase cristaline şi anume, cele corespunzătoare axei 1 şi inversiei. Pentru sistemul hexagonal există clasele corespunzătoare axelor 3, 6, inversiei şi reflexiei în planele perpendiculare pe axele de rotație sau care conțin aceste axe. In acest caz, există 7 clase cristaline compatibile cu rețeaua cristalină hexagonală. Sistemul cubic, posedă axele 1, 2, 3, şi 4, ceea ce corespunde la cinci clase cristaline. Astfel, se poate arăta că în acest fel pot fi generate 73 de grupuri spațiale, numite simorfice.

Dacă se ține cont şi de combinațiile operațiilor de simetrie punctuală cu translațiile neprimitive se pot genera încă 157 grupuri cristaline, numite nesimorfice. Deci, există în total 230 structuri cristaline în care rețeaua simplă a fiecărui sistem posedă simetria maximă, care formează grupul de simetrie holosimetric. O analiză, mai în detaliu, a acestei probleme o putem găsi, de exemplu, în lucrarea [25].

1.4. COORDONATE, DIRECȚII ŞI PLANE CRISTALINE.

În §1.1 s-a arătat că, pentru fiecare cristal se poate defini un sistem cristalografic de coordonate X, Y, Z, construit pe vectorii fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, care coincid cu muchiile unei celule elementare (Fig.1.8 şi Tabelul 1.2). Poziția unui nod oarecare al rețelei este dată de vectorul de poziție,

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \qquad (1.4.1)$$

unde $n_i (i = 1, 2, 3)$ sunt numere întregi pozitive sau negative. Astfel, cu ajutorul tripletului de numere n_1, n_2 şi n_3, putem descrie pozițiile nodurilor rețelei, iar notația consacrată în acest scop are forma,

$$[[n_1 n_2 n_3]].$$

Datorită naturii cristaline, multe din proprietățile fizice ale corpurilor solide prezintă fenomenul de anizotropie, adică proprietățile fizice depind de orientarea în cristal. Aceste fenomene pot fi descrise matematic cu ajutorul tensorilor. Din aceste motive găsirea unui procedeu eficient pentru descrierea direcțiilor şi planelor într-un cristal prezintă o deosebită importanță, mai ales în cadrul analizei structurale a cristalelor. O direcție cristalină este determinată de o dreaptă care trece prin cel puțin două noduri ale rețelei. Dacă unul din noduri este ales ca origine a sistemului de axe, iar

al doilea este caracterizat prin tripletul de numere l_1, l_2 şi l_3, atunci prin vectorul,

$$\vec{R}_l = l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c},$$

putem defini o direcție cristalină. Dacă numerele l_1, l_2 şi l_3, au un divizor comun, de exemplu n, atunci se poate defini un vector cu aceeaşi direcție, însă de n ori mai mic,

$$\vec{R}_m = \frac{\vec{R}_l}{n} = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c},$$

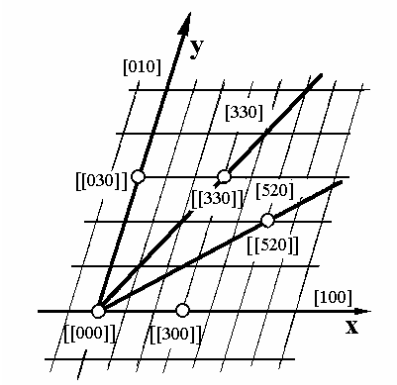


Fig.1.11. Simbolurile pentru câteva noduri şi direcții.

unde,

$$m_1 = \frac{l_1}{n}, \quad m_2 = \frac{l_2}{n} \quad \text{şi} \quad m_3 = \frac{l_3}{n}.$$

Prin urmare, putem defini o direcție cristalină prin tripletul de numere m_1, m_2 şi m_3, astfel ca vectorul de poziție al nodului cel mai apropiat, situat pe direcția respectivă, față de alt nod ales ca origine, să fie dat de relația (1.4.2). Tripletul de numere m_1, m_2 şi m_3, poartă denumirea de ***indicii Miller ai direcției cristalografice*** date. Spre deosebire de simbolul nodurilor, $[[m_1m_2m_3]]$, simbolul direcției se scrie între paranteze pătrate obişnuite,

$$[m_1m_2m_3].$$

În figura 1.11 sunt reprezentate simbolurile pentru câteva noduri şi direcții în planul XY. Indicii Miller se scriu unul după altul, fără virgulă, citindu-se separat ca cifre. Direcțiile axelor de coordonate au următorii indici Miller: axa X - [100]; axa Y - [010]; axa Z - [001], indiferent de unghiurile dintre axele de coordonate. Totalitatea direcțiilor, care pot fi făcute să coincidă simetric între ele, cu ajutorul unor transformări simetrice, specifice unei anumite clase de simetrie, se scriu între paranteze de genul

următor,

$$\langle\ \rangle .$$

De exemplu, totalitatea muchiilor cubului este reprezentată prin $\langle 100 \rangle$ şi simbolizează o familie de şase direcţii $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$, $[00\bar{1}]$ unde $\bar{1}$ înseamnă -1, deoarece, atunci când unele din numerele m_1, m_2 şi m_3, sunt negative, semnul minus se scrie deasupra lor. Când printre indicii Miller se întâlnesc numere mai mari decât 9, pentru înlăturarea confuziilor, indicii Miller se separă între ei prin puncte. În practică, însă, asemenea direcţii cristalografice se întâlnesc foarte rar. Dacă celula elementară nu este primitivă, atunci nu orice vector dus din originea axelor de coordonate până la un nod al reţelei va avea componentele sub forma de numere întregi, însă, pentru orice direcţie cristalografică, se poate găsi un vector care o defineşte şi ale cărui componente să fie numere întregi. Simbolul nodului din centrul unei celule elementare este $\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]\right]$, însă, şirul de noduri care trece prin el (diagonala spaţială a cubului) poate fi caracterizat prin simbolul [111], deoarece trece prin nodul [[111]]. Coordonatele punctelor (sau atomilor), din interiorul unei celule elementare, sunt exprimate prin fracţiuni ale lungimilor vectorilor fundamentali $\vec{a}, \vec{b}$ şi $\vec{c}$. De exemplu, în cazul unei celule elementare cubice, punctul central, din interior, este descris de simbolul,

$$\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]\right].$$

Poziţia unui punct, de pe diagonala cubului, situat faţă de colţ la o distanţă egală cu un sfert din diagonală, va fi descrisă de,

$$\left[\left[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right]\right],$$

iar coordonatele centrelor de pe feţele cubului vor fi date de,

$$\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right]\right];\ \left[\left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right]\right];\ \left[\left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]\right].$$

Orice set de plane paralele poate fi caracterizat cu ajutorul unui vector normal pe ele. Aceste plane formează o familie de plane cristaline dacă fiecare plan conţine cel puţin trei noduri necolineare ale reţelei cristaline. O astfel de familie de plane ar fi convenabil să fie caracterizată printr-o tripletă de numere întregi. Din mulţimea de plane cristaline paralele vom alege un plan oarecare, care intersectează axele cristalografice în nodurile reţelei cristaline, fără să treacă prin originea axelor de coordonate (Fig.1.12). Poziţia planului este determinată univoc prin segmente, care sunt egale cu numere întregi (n_1, n_2, n_3) de translaţii elementare $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ (Fig.1.12). Sunt posibile trei cazuri:

- să existe trei asemenea tăieturi, adică planul ales nu este paralel cu nici o axă de coordonate;
- planul să fie paralel cu una din axele de coordonate, iar pe celelalte două să determine tăieturi;
- planul să fie paralel cu două axe de coordonate, iar a treia axă să fie tăiată.

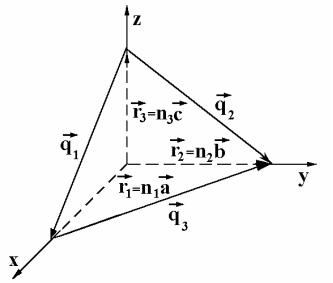


Fig.1.12. Reprezentarea schematică a planului care intersectează axele cristalografice.

Să analizăm primul caz (Fig.1.12). Considerând vectorii,

$$\vec{q}_1 = \vec{r}_1 - \vec{r}_3 = n_1\vec{a} - n_3\vec{c} \quad \text{şi} \quad \vec{q}_2 = \vec{r}_2 - \vec{r}_3 = n_2\vec{b} - n_3\vec{c}, \tag{1.4.3}$$

care se află în planul cristalin analizat de noi, observăm că produsul lor vectorial este perpendicular pe acest plan. În continuare este convenabil să înmulțim acest produs vectorial cu 2π şi să-l împărțim la volumul celulei elementare $\Omega_c = \vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})$. Aceste operații nu schimbă direcția vectorului $(\vec{q}_1\times\vec{q}_2)$, iar ordinea factorilor produsului vectorial se va lua în aşa fel încât acesta să exprime normala la fața exterioară a cristalului (presupunând că originea axelor de coordonate se află în interiorul cristalului). Prin urmare, un astfel de plan este caracterizat prin vectorul normal pe el, care este definit prin relația,

$$\vec{g} = \frac{2\pi}{\Omega_c}\cdot(\vec{q}_1\times\vec{q}_2). \tag{1.4.4}$$

Să calculăm acest vector. Introducând (1.4.3) în (1.4.4), obținem,

$$\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \tag{1.4.5}$$

unde s-au utilizat notațiile,

$$\vec{b}_1 = 2\pi\cdot\frac{(\vec{b}\times\vec{c})}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})};\ \vec{b}_2 = 2\pi\cdot\frac{(\vec{c}\times\vec{a})}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})};\ \vec{b}_3 = 2\pi\cdot\frac{(\vec{a}\times\vec{b})}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})}\ , \tag{1.4.6}$$

şi,

$$h = n_2 \cdot n_3;\ \ k = n_1 \cdot n_3;\ \ l = n_1 \cdot n_2. \tag{1.4.7}$$

Observăm că mărimile h, k şi l sunt numere întregi deoarece ele sunt produse tot de numere întregi. Să examinăm acum cel de-al doilea caz. Fie, de exemplu, un plan cristalin paralel cu axa X, iar nodurile rețelei în care el intersectează axele Y şi Z au vectorii de poziție,

$$\vec{r}_2 = n_2 b;\quad \vec{r}_3 = n_3 \vec{c}.$$

Cum planul considerat este paralel atât cu vectorul $\vec{a}$ cât şi cu $\vec{q}_2 = \vec{r}_2 - \vec{r}_3$, rezultă că vectorul normalei la acest plan poate fi definit cu ajutorul relației,

$$\vec{g} = 2\pi \cdot \frac{(\vec{a} \times \vec{q})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}.$$

Efectuând calculele şi ținând cont de notațiile (1.4.6), obținem tot un vector de forma (1.4.5) unde, în acest caz, avem,

$$h = 0;\ k = n_3;\ l = n_2. \tag{1.4.8}$$

În cazul al treilea să considerăm un plan cristalin paralel cu axele X şi Y şi care intersectează axa Z în partea pozitivă. Deoarece planul ales este paralel cu vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{b}$ se poate scrie imediat,

$$\vec{g} = 2\pi \cdot \frac{(\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \vec{b}_3. \tag{1.4.9}$$

Astfel, şi în acest caz, avem un vector de forma (1.4.5), dar cu componentele,

$$h = 0;\ k = 0;\ l = 1. \tag{1.4.10}$$

Dacă planul ales ar fi intersectat axa Z în partea ei negativă, ar fi trebuit să punem factorii din produsul vectorial (1.4.9) în ordine inversă (adică $\vec{b} \times \vec{a}$ şi nu $\vec{a} \times \vec{b}$) şi atunci, $\vec{g} = -\vec{b}_3$, iar $l = -1$. Din cele arătate mai sus rezultă că un vector normal la o față posibilă sau reală a unui cristal poate fi luat în toate cazurile astfel încât el să aibă componentele întregi.

Prin urmare, vectorii definiți prin relațiile (1.4.6), fiind vectori necoplanari, pot forma o nouă bază de vectori fundamentali, iar împreună cu vectorul (1.4.5), pot genera o nouă rețea spațială, care se numeşte ***rețea reciprocă***. Această rețea joacă un rol fundamental în studierea fenomenelor fizice, care au loc în solidele cristaline.

Vectorul $\vec{g}$ se numeşte ***vectorul rețelei reciproce*** şi are componentele exprimate prin numere întregi. Aceste componente sunt tocmai ***indicii Miller*** ai unei fețe cristaline. Dacă indicii Miller au un factor comun atunci ei trebuiesc împărțiți prin acesta (acest lucru nu este admis întotdeauna în problemele de analiză structurală). Ei se notează ca şi indicii unei direcții, însă nu între paranteze pătrate, ci între paranteze rotunde, adică, (hkl).

Indicii Miller ai unui plan cristalin sunt invers proporționali cu componentele vectorilor duşi

din originea axelor de coordonate în punctele de intersecție ale planului cu axele de coordonate. Într-adevăr, din (1.4.7), rezultă imediat,

$$hn_1 = kn_2 = ln_3 = \text{const.},$$

iar de aici obținem,

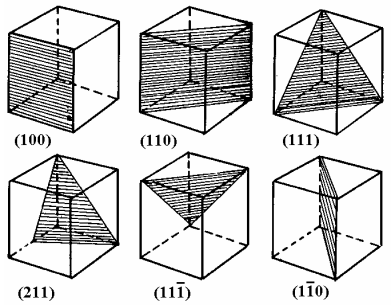


Fig.1.13. Câteva plane cristaline importante în sistemul cubic.

$$h = \frac{\text{const.}}{n_1}, \quad k = \frac{\text{const.}}{n_2}, \quad l = \frac{\text{const.}}{n_3},$$

sau,

$$h : k : l = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3}. \qquad (1.4.11)$$

Aceste relații confirmă afirmația de mai sus. Dacă planul ales intersectează numai două dintre axele sistemului de coordonate, să zicem Y şi Z, atunci, cum $n_1 \to \infty$, rezultă,

$$k : l = \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3} .$$

Planele de coordonate YOZ, ZOX şi XOY sunt caracterizate prin simbolurile (100), (010) şi respectiv, (001). Simbolurile, pentru câteva plane cristaline importante din sistemul cubic, sunt date în figura 1.13. În principiu, cu ajutorul indicilor Miller pot fi definite şi planele cristaline pentru orice cristal. Cristalografii nu utilizează, însă, indicii Miller raportați la sistemul hexagonal de coordonate, ci preferă ***indicii Bravais***. Acest lucru se explică prin tendința de a caracteriza planele şi direcțiile, care sunt simetric echivalente, prin utilizarea unui set de indici "asemănători".

În acest scop, pentru a pune mai bine în evidență simetria cristalelor din singonia hexagonală, se utilizează un sistem de coordonate cu patru axe: în planul de bază, suplimentar față de axele X şi Y, orientate după $\vec{a}$ şi $\vec{b}$, se introduce încă o axă, U, orientată după vectorul

$\vec{u} = \vec{a} - \vec{b}$. Axa principală, Z, este orientată ca şi până acum după vectorul $\vec{c}$ (Fig1.14). Planele şi direcțiile cristalografice sunt caracterizate acum prin orientarea față de toate cele patru axe şi, corespunzător acestora, prin patru indici, care se numesc ***indicii Bravais***. Suma primilor trei indici Bravais este întotdeauna egală cu zero. Indicii Bravais ai unei direcții, $\vec{R}_m$, sunt tocmai coeficienții descompunerii vectorului $\vec{R}_m$ după cei patru vectori $\vec{a}, \vec{b}, -\vec{a}-\vec{b}, \vec{c}$, cu condiția ca suma primilor trei coeficienți să fie egală cu zero. Din această definiție rezultă modul de trecere de la scrierea vectorială obişnuită la indicii Bravais. Vectorul unei direcții cristalografice (1.4.2) se poate scrie sub forma,

$$\vec{R}_m = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + 0\cdot(-\vec{a} - \vec{b}) + m_3\vec{c} \ . \qquad (1.4.12)$$

Numerele m_1, m_2, 0, m_3 se deosebesc acum de indicii Bravais numai prin faptul că suma primelor trei numere nu este egală cu zero. Dacă la vectorul $\vec{R}_m$ adăugăm vectorul,

$$\vec{t} = t\cdot\vec{a} + t\cdot\vec{b} + t\cdot(-\vec{a} - \vec{b}) = 0,$$

atunci,

$$\vec{R}_m + \vec{t} = (m_1 + t)\vec{a} + (m_2 + t)\vec{b} + t\cdot(-\vec{a} - \vec{b}) + m_3\vec{c} = \vec{R}_m.$$

Punând condiția ca suma primilor trei indici să fie egală cu zero,

$$(m_1 + t) + (m_2 + t) + t = 0,$$

rezultă imediat,

$$t = -\frac{m_1 + m_2}{3},$$

şi deci,

$$\vec{R}_m = \left(\frac{2m_1 - m_2}{3}\right)\vec{a} + \left(\frac{2m_2 - m_1}{3}\right)\vec{b} + \left(-\frac{m_1 + m_3}{3}\right)(-\vec{a} - \vec{b}) + m_3\vec{c}.$$

Astfel, pentru direcția cristalografică, $[m_1m_2m_3]$ indicii Bravais sunt egali cu,

$$[2m_1 - m_2\,.\ 2m_2 - m_1\,.\ -m_1 - m_3\,.\ 3m_3]\,. \qquad (1.4.13)$$

Dacă se constată că indicii Bravais obținuți au un factor comun atunci pot fi simplificați prin acesta. Indicii Bravais pentru direcții simetric echivalente permută între ei. De exemplu, axele X, Y, şi U sunt caracterizate prin simbolurile $[2\bar{1}\,\bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ şi respectiv, $[\bar{1}\,\bar{1}20]$, care se deosebesc între ele numai prin ordinea indicilor.

Dacă sunt cunoscuți indicii Bravais $[t_1t_2t_3t_4]$ ai unei direcții atunci, este uşor de găsit vectorul $\vec{R}_m$, care caracterizează această direcție. Din definiția indicilor Bravais rezultă,

$$\vec{R}_m = t_1\vec{a} + t_2\vec{b} + t_3(-\vec{a} - \vec{b}) + t_4\vec{c},$$

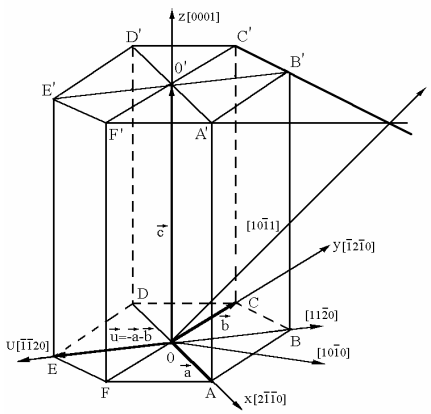


Fig.1.14. Simbolurile axelor principale şi pentru câteva direcții mai importante într-o celulă hexagonală.

sau,

$$\vec{R}_m = (t_1 - t_3)\vec{a} + (t_2 - t_3)\vec{b} + t_4\vec{c}.$$

Astfel, indicii Miller corespunzători vor fi,

$$[t_1 - t_3.t_2 - t_3.t_4]\,. \qquad (1.4.14)$$

Indicii Bravais pentru planele cristalografice sunt dați de coeficienții descompunerii vectorului normalei la planul cristalografic dat, după cei patru vectori,

$$\frac{2}{3}\vec{b}_1 - \frac{1}{3}\vec{b}_2\,;\ \frac{2}{3}\vec{b}_2 - \frac{1}{3}\vec{b}_1\,;\ -\frac{1}{3}\vec{b}_1 - \frac{1}{3}\vec{b}_2\,;\ \vec{b}_3\,, \qquad (1.4.15)$$

adică,

$$\vec{g} = h'\left(\frac{2}{3}\vec{b}_1 - \frac{1}{3}\vec{b}_2\right) + k'\left(\frac{2}{3}\vec{b}_2 - \frac{1}{3}\vec{b}_1\right) + i'\left(-\frac{1}{3}\vec{b}_1 - \frac{1}{3}\vec{b}_2\right) + l'(\vec{b}_3). \qquad (1.4.16)$$

Astfel, indicii Bravais ai planului vor fi $(h'k'i'l')$. Din condiția ca suma primilor trei indici să fie egală cu zero rezultă,

$$h' + k' + i' = 0, \tag{1.4.17}$$

şi, comparând relațiile (1.4.16) şi (1.4.5), mai obținem încă trei relații,

$$\begin{cases} \frac{2}{3}h' - \frac{1}{3}k' - \frac{1}{3}i' = h, \\ -\frac{1}{3}h' + \frac{2}{3}k' - \frac{1}{3}i' = k, \\ l' = l. \end{cases} \tag{1.4.18}$$

Rezolvând sistemul format din ecuațiile (1.4.17) şi (1.4.18) rezultă imediat,

$$h' = h;\ k' = k\ ;\ i = -h - k;\ l' = l.$$

Prin urmare, un plan caracterizat prin indicii Miller, (hkl), în sistemul de coordonate cu trei vectori fundamentali, va fi caracterizat, în sistemul de axe cu patru vectori fundamentali, cu ajutorul indicilor Bravais,

$$(h.\ k.\ -h-k\ .\ l).$$

De exemplu, planele XOZ, YOZ, UOZ, şi XOY, care conțin axele principale, vor avea simbolurile $(01\bar{1}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(1\bar{1}00)$ şi respectiv, (0001). La fel, planele ABO', $AA'B'B$, $FAA'F'$, EDO' şi $AA'E'E$ (Fig.1.14), vor avea simbolurile $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$, $(1\bar{1}00)$, $(\bar{1}011)$ şi respectiv, $(2\bar{1}\bar{1}0)$.

Conform definiției, unanim recunoscută în cristalografie, indicii Bravais, pentru planele cristalografice, sunt numere întregi, prime între ele şi invers proporționale cu tăieturile planului considerat cu fiecare dintre axele X, Y, U, Z.

1.5. REȚEAUA RECIPROCĂ.

În fizica solidului, pe lângă noțiunea de rețea cristalină în spațiul real, se utilizează larg şi noțiunea de rețea reciprocă în spațiul abstract al vectorilor de unda. Să clarificăm această noțiune. Dacă un anumit plan taie axele de coordonate X, Y, Z, în punctele $r_1 = n_1 a,\ r_2 = n_2 b,\ r_3 = n_3 c$ (Fig.1.12), atunci ecuația planului prin tăieturi va avea forma,

$$\frac{x}{n_1 a}+\frac{y}{n_2 b}+\frac{z}{n_3 c}=1,$$

şi, dacă exprimăm axele în unităţi de translaţii elementare,

$$x'=\frac{x}{a},\ y'=\frac{y}{b}\ \text{şi}\ z'=\frac{z}{c}\ ,$$

atunci ecuaţia planului va avea forma,

$$hx'+ky'+lz'=n, \qquad (1.5.1)$$

unde $n=n_1n_2n_3$, iar h, k şi l sunt indicii Miller ai planului considerat, definiţi prin relaţiile (1.4.7). Din ecuaţia (1.5.1) se poate observa că indicii Miller nu definesc în mod univoc un anumit plan deoarece toate planele paralele au aceeaşi normală (vectorul $\vec{g}$, definit prin relaţia (1.4.5)) şi deci, aceeaşi indici Miller. Din punct de vedere geometric, relaţia (1.5.1) poate fi interpretată în două moduri şi anume, putem considera tripletul de numere (h,k,l) fix, iar punctele (x',y',z') ca fiind variabile sau invers. În primul caz ($(h,k,l)=\text{const.}$ şi $(x',y',z')=\text{variabil}$), ecuaţia (1.5.1) defineşte mulţimea punctelor (x',y',z') dintr-un anumit plan, iar în al doilea caz (punctul ((x',y',z') =fix, iar $(h,k,l)=\text{variabil}$), ecuaţia (1.5.1) defineşte mulţimea planelor care trec prin punctul fix (x',y',z'). Astfel, între spaţiul reţelei reciproce şi spaţiul real se poate stabili o corespondenţa biunivocă: fiecărui nod al reţelei reciproce îi corespunde în spaţiul real o familie de plane paralele, caracterizată prin indicii Miller (hkl), iar fiecărui nod al reţelei din spaţiul real îi corespunde în spaţiul reţelei reciproce mulţimea de plane (h,k,l), care trec prin acest punct. Ecuaţia planului (hkl), care trece prin originea axelor de coordonate, are forma,

$$hx'+ky'+lz'=0\,. \qquad \textbf{(1.5.2)}$$

Mai departe, să determinăm numărul planelor paralele, cuprinse între planul care trece prin origine (1.5.2) şi planul definit de ecuaţia (1.5.1). Translaţia elementară $\vec{a}$ repetă planul care trece prin origine de n_1 ori, adică prin nodurile de pe axa X pot fi trasate n_1 plane paralele. La fel, prin translaţiile elementare $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, pot fi trasate n_2 şi respectiv, n_3 plane paralele. Astfel, numărul n din ecuaţia (1.5.1) reprezintă numărul planelor paralele şi echidistante, cu indicii Miller (hkl), care pot fi trasate între planul care trece prin originea sistemului de axe şi cel care intersectează axele de coordonate în punctele $r_1=n_1a$, $r_2=n_2b$ şi respectiv, $r_3=n_3c$.

Din cele arătate mai sus rezultă că fiecărei structuri cristaline îi putem asocia două tipuri de reţele la fel de importante: reţeaua cristalină din spaţiul real şi reţeaua reciprocă (sau inversă) din spaţiul vectorilor de undă. De exemplu, figura de difracţie a unui cristal este o hartă a reţelei reciproce a cristalului în timp ce imaginea la microscop este o hartă a structurii cristaline reale. Cele două reţele sunt legate între ele prin relaţiile (1.4.6), care definesc vectorii fundamentali ai reţelei reciproce.

Pentru a ne convinge că vectorii $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, definiți prin relațiile (1.4.6), formează o tripletă de vectori fundamentali ai rețelei reciproce să observăm mai întâi că ei satisfac relațiile,

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 \cdot \vec{a} = \vec{b}_2 \cdot \vec{b} = \vec{b}_3 \cdot \vec{c} = 2\pi, \\ \vec{b}_1 \cdot \vec{b} = \vec{b}_1 \cdot \vec{c} = \vec{b}_2 \cdot \vec{a} = \vec{b}_2 \cdot \vec{c} = \vec{b}_3 \cdot \vec{a} = \vec{b}_3 \cdot \vec{b} = 0. \end{aligned} \tag{1.5.3}$$

În continuare, să utilizăm faptul că orice vector din spațiul reciproc poate fi scris ca o combinație liniară a vectorilor $\vec{b}_i (i = 1,2,3)$, adică,

$$\vec{g} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3, \tag{1.5.4}$$

unde componentele $g_i (i = 1, 2, 3)$ sunt numere întregi. Dacă $\vec{R}_n$ este un vector de translație oarecare al rețelei directe, atunci,

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \tag{1.5.5}$$

şi ținând cont de relațiile (1.5.3), rezultă imediat,

$$\vec{g} \cdot \vec{R}_n = 2\pi(g_1n_1 + g_2n_2 + g_3n_3). \tag{1.5.6}$$

Cum $n_i (i = 1, 2, 3)$ şi $g_i (i = 1, 2, 3)$ sunt numere întregi rezultă că şi produsul scalar dintre un vector oarecare al rețelei reciproce şi un vector oarecare al rețelei din spațiul real este întotdeauna un număr întreg, $N = g_1n_1 + g_2n_2 + g_3n_3$, de 2π. Din relația (1.5.6) rezultă că vectorul $\vec{g}$ este un vector al rețelei reciproce dacă acesta se poate reprezenta sub forma (1.5.4), ca o combinație liniară a vectorilor $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, unde coeficienții g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi (pozitive, negative sau zero).

Din aceste motive rețeaua reciprocă este tot o rețea Bravais generată însă de vectorii fundamentali, $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, definiți prin relațiile (1.4.6). Se poate arăta că rețeaua reciprocă este o consecință directă a proprietăților de simetrie ale cristalelor. Într-adevăr, dacă $P(\vec{r})$ este o funcție care descrie o anumită proprietate a cristalului (de exemplu, densitatea de sarcină electronică, potențialul, câmpul electric, etc.) în punctul cu vectorul de poziție $\vec{r}$ atunci, dată fiind simetria de translație a rețelei cristaline, vom regăsi aceeaşi proprietate şi în punctul $\vec{r} + \vec{R}_n$, unde $\vec{R}_n$ este un vector de translație al rețelei directe (1.5.5) şi deci, putem scrie,

$$P(\vec{r}) = P(\vec{r} + \vec{R}_n). \tag{1.5.7}$$

Datorită proprietății de periodicitate, funcția $P(\vec{r})$ poate fi descompusă în serie Fourier în spațiul tridimensional,

$$P(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} P_{\vec{g}} e^{i(\vec{g}\cdot\vec{r})}. \tag{1.5.8}$$

Din condiția de periodicitate a funcției $P(\vec{r})$ rezultă,

$$P(\vec{r} + \vec{R}_n) = \sum_{\vec{g}} P_{\vec{g}} e^{i[\vec{g}\cdot(\vec{r}+\vec{R}_n)]} = \sum_{\vec{g}} P_{\vec{g}} e^{i(\vec{g}\cdot\vec{r})} \cdot e^{i(\vec{g}\cdot\vec{R}_n)} = P(\vec{r}).$$

şi, ținând cont de relația (1.5.8), rezultă imediat,

$$\exp\{i(\vec{g}\cdot\vec{R}_n)\} = 1. \tag{1.5.9}$$

În relațiile de mai sus nu este încă precizată natura vectorului $\vec{g}$. Dacă scriem acest vector ca o combinație liniară a vectorilor fundamentali $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, definiți prin relațiile (1.4.6),

$$\vec{g} = \alpha_1\vec{b}_1 + \alpha_2\vec{b}_2 + \alpha_3\vec{b}_3, \tag{1.5.10}$$

atunci, egalitatea (1.5.9) este satisfăcută dacă şi numai dacă, $\vec{g}\cdot\vec{R}_n = 2\pi\cdot$ (număr întreg). Cum $n_i (i = 1, 2, 3)$ sunt numere întregi, această egalitate este satisfăcută numai dacă şi coeficienții $\alpha_i (i = 1, 2, 3)$ sunt tot numere întregi, adică numai dacă vectorul $\vec{g}$, din dezvoltarea (1.5.10), este un vector al rețelei reciproce. Din aceste motive, rețeaua construită cu ajutorul punctelor discrete, definite de vectorul $\vec{g}$ (1.5.10), se mai numeşte şi ***spațiul Fourier***. Aşa cum menționam la începutul acestui paragraf, spațiul rețelei reciproce se mai numeşte şi spațiul vectorilor de undă. Pentru a clarifica această noțiune să considerăm mulțimea punctelor $\vec{R}_n$, care formează o rețea Bravais, şi unda plană $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$, unde $\vec{k}$ este vectorul de undă, iar $\vec{r}$ este un punct oarecare din interiorul rețelei Bravais. Pentru o valoare arbitrară a lui $\vec{k}$, o astfel de undă nu va avea periodicitatea unei rețele de tip Bravais. Această periodicitate se poate realiza numai dacă vectorii $\vec{k}$ sunt selectați într-un anumit fel. Mulțimea vectorilor $\vec{K}$ formează o rețea reciprocă numai dacă unda plană cu vectorul de undă $\vec{k} = \vec{K}$ are periodicitatea unei rețele Bravais date. Analitic asta înseamnă că vectorii $\vec{K}$ aparțin rețelei reciproce corespunzătoare unei anumite rețele Bravais dacă, pentru oricare $\vec{r}$ şi toți vectorii $\vec{R}_n$, din rețeaua Bravais, este satisfăcută egalitatea,

$$\exp[i\vec{K}(\vec{r} + \vec{R}_n)] = \exp[i(\vec{K}\cdot\vec{r})], \tag{1.5.11}$$

de unde rezultă imediat egalitatea,

$$\exp[i(\vec{K}\cdot\vec{R}_n)] = 1,$$

care, la fel ca şi egalitatea (1.5.9), defineşte spaţiul vectorilor de undă $\vec{K}$. Din aceste considerente spaţiul reţelei reciproce se mai numeşte şi ***spaţiul vectorilor de undă***. Subliniem, de asemenea, că mulţimea vectorilor $\vec{K}$, care satisfac o relaţie de forma,

$$\exp[i(\vec{K}\cdot\vec{R})]=1,$$

formează spaţiul reţelei reciproce sau spaţiul vectorilor de undă numai dacă mulţimea vectorilor $\vec{R}$ formează o reţea Bravais, adică $\vec{R}=\vec{R}_n$. Subliniem faptul că reţeaua reciprocă este definită obligatoriu în raport cu un anumit tip de reţea Bravais. În continuare, să analizăm câteva cazuri concrete de reţele reciproce.

REŢEAUA ORTOROMBICĂ SIMPLĂ.

Această reţea este definită de vectorii fundamentali,

$$\vec{a}=a\hat{x};\ \ \vec{b}=b\hat{y};\ \ \vec{c}=c\hat{z}, \tag{1.5.12}$$

unde a, b şi c reprezintă lungimile muchiilor celulei elementare (paralelipiped drept), iar $\hat{x}, \hat{y}$ şi $\hat{z}$ sunt versorii axelor de coordonate, care în sistemul de axe rectangular satisfac relaţiile,

$$\hat{x}\cdot\hat{x}=\hat{y}\cdot\hat{y}=\hat{z}\cdot\hat{z}=1;$$
$$\hat{x}\cdot\hat{y}=\hat{z};\ \ \hat{y}\cdot\hat{z}=\hat{x};\ \ \hat{z}\cdot\hat{x}=\hat{y}.$$

Din (1.5.12) şi relaţiile (1.4.6), care definesc vectorii fundamentali ai reţelei reciproce, obţinem,

$$\vec{b}_1=\frac{2\pi}{a}\cdot\hat{x};\ \ \vec{b}_2=\frac{2\pi}{b}\cdot\hat{y};\ \ \vec{b}_3=\frac{2\pi}{c}\cdot\hat{z}.$$

Astfel, reţeaua reciprocă este tot o reţea ortorombică simplă. Paralelipipedul celulei de bază din reţeaua reciprocă este format din vectorii fundamentali $\vec{b}_1,\vec{b}_2,\vec{b}_3$ şi are volumul,

$$\tilde{\Omega}_c=\vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3). \tag{1.5.14}$$

Introducând în (1.5.14) relaţiile (1.4.6), obţinem relaţia,

$$\tilde{\Omega}_c=\frac{(2\pi)^3}{\Omega_c}. \tag{1.5.15}$$

care exprimă legătura dintre volumul celulei elementare a reţelei reciproce şi volumul celulei elementare din reţeaua directă. În deducerea relaţiei (1.5.15), s-a utilizat relaţia vectorială,

$$(\vec{A}\times\vec{B})\times(\vec{C}\times\vec{D})=\vec{B}\times[\vec{A}\cdot(\vec{C}\times\vec{D})]-\vec{A}\times[\vec{B}\cdot(\vec{C}\times\vec{D})].$$

Pentru rețeaua ortorombică simplă, volumul celulei de bază din rețeaua reciprocă corespunzătoare va fi,

$$\tilde{\Omega}_c = \frac{(2\pi)^3}{abc}.$$

REȚEAUA CUBICĂ CU VOLUM CENTRAT.

Această rețea este generată de vectorii fundamentali ai celulei primitive din figura1.15a,

$$\vec{a} = \frac{a}{2}\left(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}\right);\ \vec{b} = \frac{a}{2}\left(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z}\right);\ \ \vec{c} = \frac{a}{2}\left(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z}\right), \qquad (1.5.16)$$

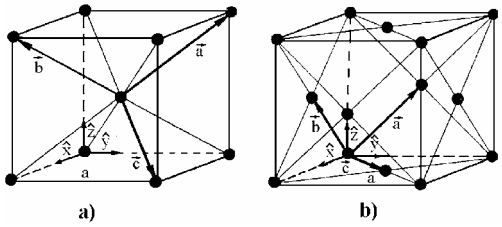


Fig.1.15. Alegerea vectorilor fundamentali în cazul rețelei cubice cu volum centrat(a) şi în cazul rețelei cubice cu fețe centrate(b).

şi are volumul $\Omega_c = a^3/2$. Vectorii fundamentali ai rețelei reciproce se obțin folosind relațiile de definiție (1.4.6) şi proprietățile versorilor $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ şi au forma,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\cdot\left(\hat{y}+\hat{z}\right);\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}\cdot\left(\hat{z}+\hat{x}\right);\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\cdot\left(\hat{x}+\hat{y}\right). \qquad (1.5.17)$$

REȚEAUA CUBICĂ CU FEȚE CENTRATE.

Pentru acest tip de rețea, vectorii fundamentali ai celulei primitive se aleg ca în figura1.15b şi au forma,

$$\vec{a} = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z});\ \vec{b} = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{z});\ \vec{c} = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}), \qquad (1.5.18)$$

iar volumul celulei primitive este $\Omega_c = a^3/4$. Utilizând, din nou, relațiile de definiție (1.4.6) şi proprietățile versorilor $\hat{x},\ \hat{y},\ \hat{z}$, pentru vectorii fundamentali ai rețelei reciproce obținem,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\cdot(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z});\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}\cdot(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z});\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\cdot(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z}). \qquad (1.5.19)$$

Comparând relațiile (1.5.17) cu (1.5.18) şi (1.5.19) cu (1.5.16) se observă că rețeaua reciprocă a rețelei cubice cu volum centrat este o rețea cubică cu fețe centrate şi invers. De aici rezultă că nu întotdeauna rețeaua reciprocă este de acelaşi tip cu rețeaua directă.

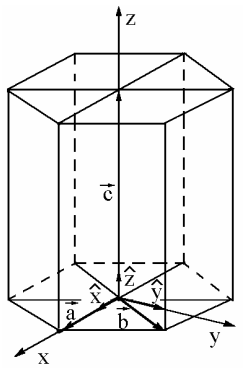


Fig.1.16.Alegerea vectorilor fundamentali în rețeaua hexagonală simplă.

REȚEAUA HEXAGONALĂ SIMPLĂ.

În fine, să calculăm vectorii fundamentali ai rețelei reciproce pentru o rețea hexagonală simplă. Pentru aceasta, să alegem vectorii $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, ca în figura1.16,

$$\vec{a} = a\hat{x};\quad \vec{b} = \frac{a\sqrt{3}}{2}\cdot\hat{y};\quad \vec{c} = c\hat{z}, \qquad (1.5.20)$$

unde $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a,\ |\vec{c}| = c,$ iar volumul celulei primitive este, $\Omega_c = \frac{\sqrt{3}}{2}\cdot a^2 c.$ Utilizând din nou relațiile de definiție (1.4.6) şi proprietățile versorilor $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, pentru vectorii fundamentali ai rețelei reciproce se obține,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\cdot\sqrt{3}}\cdot\left(\sqrt{3}\hat{x}-\hat{y}\right);\ \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\cdot\hat{y};\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\cdot\hat{z}. \qquad (1.5.21)$$

care definesc, de asemenea, o rețea hexagonală.

La fel ca în cazul rețelei directe şi în cazul rețelei reciproce se poate construi o celulă Wigner-Seitz, care este o celulă primitivă şi se numeşte prima zonă Brillouin. Pentru a construi prima

zonă Brillouin se alege ca origine un nod arbitrar al rețelei reciproce, de la care se duc toți vectorii $\vec{g}$ până la vecinii de ordinul întâi. Intersecția planelor mediane a acestor vectori delimitează în rețeaua reciprocă un poliedru (în plan, un poligon), care constituie prima zonă Brillouin. Dacă trasăm planele mediane ale vectorilor rețelei reciproce, care unesc originea aleasă cu vecinii de ordinul 2, de ordinul 3 etc., atunci obținem a doua, a treia, etc. zonă Brillouin. În figura 1.17 este ilustrată construcția zonelor Brillouin pentru o rețea pătratică plană (în planul determinat de vectorii

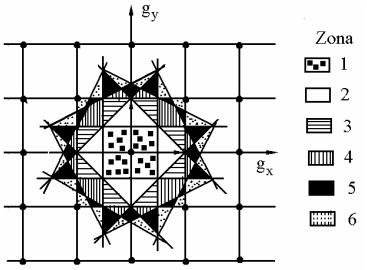


Fig.1.17. Zonele Brillouin.

fundamentali $\vec{b}_1$ şi $\vec{b}_2$). Remarcăm faptul că volumele zonelor Brillouin de diferite ordine sunt egale. Acest lucru permite aducerea oricărei zone peste prima zonă, prin deplasarea cu un vector al rețelei reciproce a regiunilor corespunzătoare. Zona Brillouin este o celulă primitivă deoarece conține un singur nod din rețeaua Brillouin. Volumul acestei celule este egal cu volumul celulei elementare, care este definită prin vectorii fundamentali $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$. Din modul cum este definită zona Brillouin rezultă că planele din spațiul reciproc, care delimitează această zonă, satisfac ecuația,

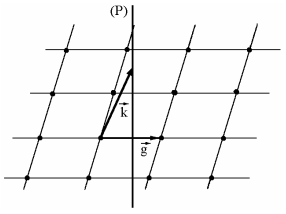


Fig.1.18. Ilustrarea geometrică a ecuației (1.6.1).

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{g}}{2} = \left(\frac{\vec{g}}{2} \right)^2, \qquad (1.5.22)$$

unde $\vec{g}$ este un vector al rețelei reciproce, iar $\vec{k}$ este un vector care uneşte nodul ales ca origine cu

un punct oarecare din planul median pe vectorul $\vec{g}$ (Fig.1.18). Ecuația (1.5.22) o vom găsi foarte des în problemele legate de propagarea undelor în structuri periodice. Se poate arăta că ea este

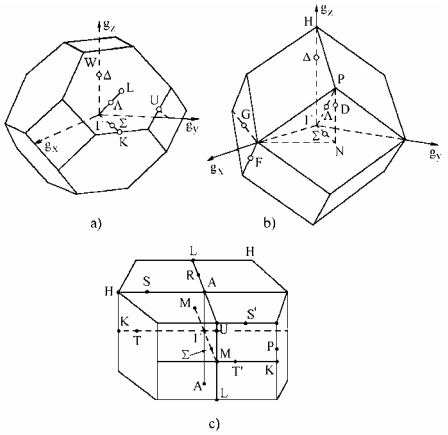


Fig.1.19. Primele zone Brillouin pentru rețelele Bravais; a) cubică cu fețe centrate; b) cubică cu volum centrat; c) hexagonală compactă.

echivalentă cu condiția de difracție Bragg (cunoscută sub forma $2d\sin\theta = n\lambda$). Un fascicul de raze X, care cade pe un cristal, va fi difractat dacă vectorul lui de undă, $\vec{k}$, are mărimea şi direcția, cerute de ecuația (1.5.22), iar fasciculul difractat se va găsi pe direcția vectorului $\vec{k} + \vec{g}$. Astfel, planele care delimitează zona Brillouin reprezintă planele pe care se realizează reflexia Bragg. Primele zone Brillouin, pentru trei tipuri de rețele spațiale Bravais (cubică cu fețe centrate (CFC), cubică cu volum centrat (CVC) şi hexagonală compactă (HC) sunt reprezentate în figura 1.19. Pentru punctele mai importante, din interiorul sau de pe fețele care delimitează prima zonă Brillouin, sunt consacrate anumite notații. De exemplu, se utilizează literele Γ, W, L şi X în cazul rețelei CFC (Fig.1.19a), pentru a nota centrul (Γ), vârfurile (W), centrul feței hexagonale (L) şi centrul feței pătratice (X). Acestor puncte le corespunde o simetrie înaltă şi ele joacă un rol important în calcularea structurii benzilor energetice sau în studiul spectrelor fononice ale solidului.

1.6. DISTANȚA DINTRE PLANELE CRISTALINE.

Cu ajutorul vectorilor rețelei reciproce se pot calcula uşor distanțele dintre planele cristaline, caracterizate prin aceiaşi indici Miller (hkl). În acest scop să considerăm vectorii $\vec{q}_1$ şi $\vec{q}_2$, definiți prin relațiile (1.4.3) şi care mai pot fi scrişi sub forma,

$$\vec{q}_1 = n\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l}\right); \quad \vec{q}_2 = n\left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right), \tag{1.6.1}$$

unde indicii Miller (hkl) sunt dați de relația (1.4.7), iar $n = n_1 n_2 n_3$ numără planele începând cu originea axelor de coordonate. Vectorii $\vec{q}_1$ şi $\vec{q}_2$, determină planul cu numărul n din familia de plane paralele (hkl). Cel mai apropiat plan (hkl) de originea axelor de coordonate este planul cu n = 1 şi este determinat de vectorii,

$$\vec{q}_1 = \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l}\right); \quad \vec{q}_2 = \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right). \tag{1.6.2}$$

Mai departe, vom arăta că vectorul rețelei reciproce,

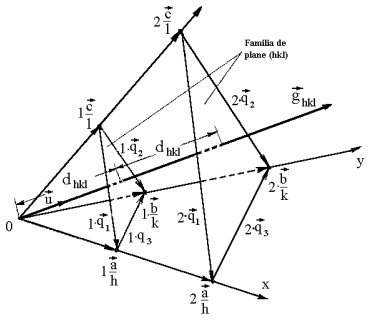


Fig.1.20. Distanța d_{hkl} dintre două plane consecutive din familia de plane paralele (hkl).

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \tag{1.6.3}$$

este perpendicular pe familia de plane paralele (hkl). Din relațiile (1.6.3) şi (1.6.2) rezultă imediat,

$$\vec{g}_{hkl} \cdot \vec{q}_1 = 0 \quad \text{şi} \quad \vec{g}_{hkl} \cdot \vec{q}_2 = 0. \tag{1.6.4}$$

Deoarece $\vec{g}_{hkl}$ este perpendicular pe doi vectori, $\vec{q}_1$ şi $\vec{q}_2$, din planul (hkl), rezultă că el este perpendicular pe acest plan. Astfel, normala din origine la acest plan se poate scrie sub forma,

$$\vec{u} = \frac{\vec{g}_{hkl}}{|\vec{g}_{hkl}|}. \tag{1.6.5}$$

Prin urmare, distanța de la originea axelor până la planul cu numărul n din familia de plane (hkl) va fi,

$$d_n = \vec{u}\cdot\frac{n_1\vec{a}}{h} = \vec{u}\cdot\frac{n_2\vec{b}}{k} = \vec{u}\cdot\frac{n_3\vec{c}}{l}, \qquad (1.6.6)$$

şi, ținând cont de relațiile (1.6.5), (1.6.2) şi (1.5.3), obținem,

$$d_n = n\cdot\frac{2\pi}{|\vec{g}_{hkl}|}.$$

Notând cu d_{hkl} distanța dintre două plane consecutive (fig.1.20) din familia de plane paralele (hkl), din (1.6.6) se obține,

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{g}_{hkl}|}. \qquad (1.6.7)$$

Ținând cont de definiția vectorului Miller (1.5.25), distanța dintre două plane succesive, în cazul general, este dată de relația,

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2\vec{b}_1^2 + k^2\vec{b}_2^2 + l^2\vec{b}_3^2 + 2hk(\vec{b}_1\cdot\vec{b}_2) + 2kl(\vec{b}_2\cdot\vec{b}_3) + 2hl(\vec{b}_3\cdot\vec{b}_1)}}. \qquad (1.6.8)$$

În continuare vom particulariza această relație pentru câteva tipuri de rețele cristaline.

- În cazul rețelei ***cubice simple***, ținând cont de relația (1.5.13), unde a=b=c, iar

$$\vec{b}_1\cdot\vec{b}_2 = \vec{b}_2\cdot\vec{b}_3 = \vec{b}_3\cdot\vec{b}_1 = 0,$$

din (1.7.8) rezultă imediat,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}},$$

de unde găsim, de exemplu,

$$d_{100} = a;\ \ d_{111} = a/\sqrt{3};\ \ d_{200} = a/2;\ \ d_{110} = a/\sqrt{2},\quad \text{etc.}$$

- Pentru rețeaua ***cubică cu volum centrat***, dacă se introduc vectorii fundamentali ai rețelei reciproce (1.5.17) în (1.6.8) se obține,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h+k)^2+(h+l)^2+(k+l)^2}}, \qquad (1.6.10)$$

de unde, de exemplu,

$$d_{100} = a/\sqrt{2}\,;\; d_{110} = a/\sqrt{6}\,,\ \text{etc.}$$

- Dacă considerăm o rețea ***cubică cu fețe centrate***, atunci introducând (1.5.19) în (1.6.8), obținem,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(-h+k+l)^2 + (h-k+l)^2 + (h+k-l)^2}}. \qquad (1.6.11)$$

Distanța dintre planele consecutive ale familiei de plane paralele (hkl) în cazul unei ***rețele hexagonale simple*** se obține introducând vectorii fundamentali ai rețelei reciproce (1.5.21) în formula generală (1.6.8),

$$d_{hkl} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 - hk + (3a^2/4c^2)l^2}}. \qquad (1.6.12)$$

Astfel, din analiza prezentată mai sus, rezultă că fiecărei familii de plane paralele (hkl) din rețeaua cristalină îi corespunde un nod al rețelei reciproce cu vectorul de poziție $\vec{g}_{hkl}$. Mai observăm, de asemenea, că planele cu indicii Miller mai mici au o densitate de noduri mai mare şi sunt mai depărtate unele de altele.

CAPITOLUL II

METODE PENTRU STUDIUL STRUCTURII CRISTALINE

Pentru investigarea structurii interne a cristalelor sunt utilizate trei grupe de metode:

- metode microscopice, care cuprind microscopia metalografică, microscopia electronică şi microscopia prin efect tunel. Prin microscopia metalografică se pot determina fazele existente într-un corp solid, raportul cantitativ dintre faze şi se poate recunoaşte structura şi textura solidului respectiv. Microscopia electronică cât şi microscopia prin tunelare permit investigarea structurii cristaline la scară atomică;

- metode radiospectroscopice (rezonanța electronică de spin - RES, rezonanța magnetică nucleară - RMN, rezonanța feromagnetică-RFM) care oferă mai multe date asupra structurii interne a solidelor şi asupra unor mărimi caracteristice acestor structuri. Aceste metode se bazează pe proprietățile intrinseci ale electronului, nucleului şi a altor particule, caracterizate prin masă, sarcină electrică, moment magnetic şi moment mecanic. Aceste particule interacționează cu câmpurile externe (magnetice, electrice) şi astfel au loc fenomene de absorbție a energiei şi, cunoscând natura interacțiunilor, putem obține o serie de informații utile în legătură cu natura şi caracteristicile forțelor de legătură interatomice sau referitor la structura solidelor;

- metode difractometrice (difracția razelor X, a electronilor şi a neutronilor), care pot furniza informații asupra structurii interne a cristalelor cât şi asupra unor mărimi caracteristice acestor structuri. În acest capitol vom arăta cum prin utilizarea fenomenului de difracție în cristal se pot determina structura şi dimensiunile celulei elementare sau pozițiile nucleelor şi distribuțiile electronilor în interiorul celulei.

2.1. DIFRACȚIA RADIAȚIILOR X PE CRISTALE.

Energia unui foton de raze X este legată de lungimea de undă λ prin relația,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \cdot$$

Dacă înlocuim valorile constantelor $(h = 6{,}626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ şi $c = 3 \cdot 10^{8} m/s)$ şi exprimăm energia în KeV, iar lungimea de undă în Å, atunci,

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12,4}{E(\text{KeV})}. \qquad (2.1.1)$$

Din această relație putem observa că pentru studiul cristalelor sunt necesare energii ale fotonilor de ordinul a 10-50 KeV. Razele X sunt generate fie prin frânarea electronilor în ținte de metal, fie prin excitarea inelastică a electronilor de pe nivelele adânci ale atomilor țintei. Primul proces dă un spectru continuu şi larg. Al doilea, însă, dă linii înguste. De exemplu, radiația generată de o țintă de cupru, care este bombardată cu electroni, are o linie intensă (linia $K\alpha_1$) cu lungimea de undă $\lambda_{K\alpha_1} = 1,541$ Å, iar o țintă de molibden are linia sa $K\alpha_1$ cu lungimea de undă $\lambda_{K\alpha_1} = 0,709$ Å. Dacă un atom este expus radiației electromagnetice, atunci electronii lui pot împrăştia elastic (parțial sau total) radiația incidentă. Pentru lungimi de undă ale radiației din domeniul optic, de ordinul a 5000 Å, suprapunerea undelor împrăştiate elastic de către atomii individuali din cristal duce la refracția optică obişnuită. Dacă însă lungimea de undă a radiației incidente este comparabilă cu constanta rețelei cristaline, sau mai mică decât aceasta, atunci putem găsi unul sau mai multe fascicule difractate în direcții cu totul diferite în raport cu direcția de incidență.

W. L. Bragg a dat o explicație simplă pentru unghiurile observate în cazul fasciculelor difractate pe un cristal, dar care este convingătoare numai din cauză că reproduce rezultatele obținute de Laue. Radiațiile X împrăştiate de către atomii rețelei cristaline interferă şi din figurile de interferență obținute trebuie să se determine forma şi dimensiunile celulei elementare, precum şi coordonatele atomilor. În acest scop este necesară o relație între parametrii de interferență a radiațiilor X împrăştiate de către atomii rețelei şi distribuția spațială a acestora.

Să presupunem că pe suprafața unui cristal cade un fascicul de raze X, monocromatic, cu lungimea de undă λ. Fiecare atom din cristal se va comporta ca o sursă pentru unda împrăştiată, care va avea o amplitudine mult mai slabă decât a undei incidente. Toate undele coerente, care pleacă de la astfel de surse, pot suferi fenomenul de interferență. Unda, difractată într-o anumită direcție, este rezultatul compunerii undelor care au fost împrăştiate de toți atomii cristalului. Dacă toate undele elementare sunt în fază într-un anumit plan (frontal), perpendicular pe direcția de propagare, atunci amplitudinile lor se sumează şi intensitatea undei difractate va fi mai mare (are loc fenomenul de interferență constructivă). Astfel, cristalul în urma interacțiunii cu fasciculul de raze X va determina apariția unor raze difractate, pe anumite direcții, care sunt riguros determinate de însăşi structura cristalului.

În scopul de a găsi o relație între parametrii de interferență a radiațiilor X, împrăştiate de către atomii rețelei cristaline şi distribuția spațială a acestora, W. L. Bragg face următoarele ipoteze:

- cristalul are o structură ideală (nu conține defecte structurale şi sunt neglijate oscilațiile termice ale rețelei cristaline);
- planele reticulare, paralele şi echidistante, produc o împrăştiere perfect elastică a razelor X;
- fasciculul incident este format din radiații X monocromatice şi paralele;
- între razele incidente şi cele împrăştiate nu au loc interacțiuni.

Aceste ipoteze sunt motivate, în parte, prin mecanismul de împrăştiere în care, sub acțiunea undelor electromagnetice, electronii atomilor din rețea suferă accelerații şi ca urmare ei emit radiații cu aceeaşi frecvență ca şi a undei incidente.

Trebuie să subliniem deosebirea esențială dintre fenomenul de difracție a luminii care cade pe o rețea plană de difracție şi difracția razelor X care are loc în rețeaua tridimensională a cristalului. În primul caz unghiul de incidență nu este egal cu unghiul sub care iese raza difractată. În optică se stabileşte o relație între aceste două unghiuri, lungimea de undă λ a razei de lumină şi distanța dintre două fante ale rețelei de difracție.

În cazul razelor X, Bragg presupune că acestea sunt reflectate de familiile de plane paralele din cristal. Din aceste motive condiția de reflexie optimă după Bragg este dată de legătura dintre unghiul de incidență, lungimea de undă a radiațiilor X şi distanța dintre două plane din familia de plane paralele. Pentru a deduce formula lui Bragg să considerăm două plane reticulare ca în figura 2.1. Ce trebuie să înțelegem prin familie de plane reflectătoare? Oricare familie de plane paralele determină fenomenul de reflexie, cu condiția ca fiecare plan să treacă prin cel puțin trei noduri necolineare. Aceste plane nu au nimic comun cu planele care limitează un anumit cristal, deoarece

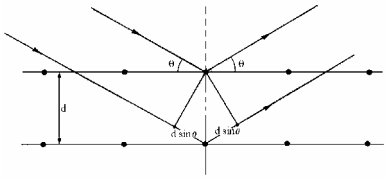


Fig.2.1. Reprezentarea schematică a două plane reticulare şi fasciculele de raze X reflectate de acestea.

atât razele X cât şi neutronii sunt foarte puțin absorbite (văd tot !). Aşa cum se poate observa din figura 2.1, diferența de drum dintre razele reflectate de două plane consecutive este,

$$\Delta = 2d \cdot \sin\theta,$$

şi, ținând cont de faptul că interferența constructivă a radiațiilor X împrăştiate are loc pentru,

$$\Delta = n \cdot \lambda, \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots,$$

rezultă că,

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda. \tag{2.1.2}$$

Această ecuație reprezintă legea lui Bragg în cazul difracției radiațiilor X. Această lege este o consecință a periodicității rețelei cristaline şi este valabilă numai pentru $\lambda \leq 2d$. Astfel se explică de ce nu poate fi folosită lumina vizibilă a cărei lungime de undă $\lambda \approx 4 \cdot 10^3 \text{Å}$ în timp ce distanța interplanară este de ordinul constantei rețelei cristaline şi are o valoare de ordinul a $3 \div 4 \text{Å}$.

2.2. ECUAȚIILE LUI LAUE.

Legea lui Bragg determină, prin unghiul θ, direcțiile după care se obțin maximele de interferență pentru cazul planelor reticulare paralele şi pentru un anumit λ. Laue a stabilit condițiile de difracție pentru rețeaua tridimensională plecând direct de la analiza fenomenului de interferență sau de la expresia amplitudinii undei împrăştiate. Astfel, dacă ne interesează intensitatea radiației X, împrăştiate de electronii care au o anumită distribuție spațială în interiorul fiecărei celule elementare a cristalului, trebuie să efectuăm o analiză mai profundă. Cel mai simplu procedeu constă în a suma toate contribuțiile undelor împrăştiate de fiecare element de volum al cristalului. O altă metodă de analiză constă în căutarea soluțiilor ecuației undelor electromagnetice într-un mediu cu o constantă dielectrică ce este o funcție de poziția din cristal.

În formularea lui Laue problema constă în a găsi direcția undelor ce părăsesc cristalul dacă se cunoaşte direcția undei incidente şi vectorii fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$ ai rețelei cristaline (Fig.2.2). Să calculăm, mai întâi, amplitudinea unei unde care a suferit fenomenul de împrăştiere pe un singur centru. Vom nota cu P centrul de împrăştiere şi cu D punctul unde se afla detectorul. Aceste puncte sunt determinate prin vectorii de poziție $\vec{r}$ şi $\vec{R}$, într-un sistem de axe X, Y, Z, ales în interiorul

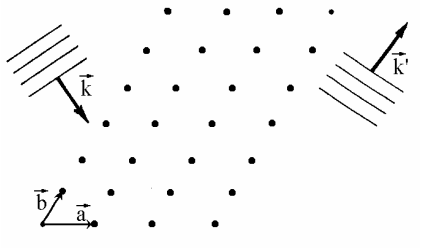


Fig.2.2 Unda incidentă are vectorul de undă $\vec{k}$, iar cea difractată are vectorul de undă $\vec{k}'$.

cristalului şi orientat pe direcțiile vectorilor fundamentali (Fig.2.3). Dacă unda incidentă este caracterizată prin vectorul de undă $\vec{k}$, frecvența unghiulară ω şi amplitudinea A_P, în punctul de împrăştiere, atunci,

$$A_P = A_o \cdot \exp[-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})], \tag{2.2.1}$$

iar în punctul de detecție amplitudinea ei va fi,

$$A_D = C \cdot \frac{A_P}{\rho} \cdot \exp\{-i(\vec{k}' \cdot \vec{\rho})\}. \tag{2.2.2}$$

Amplitudinea undei împrăştiate este proporțională cu amplitudinea undei incidente (s-a presupus un cristal mic, astfel încât să putem neglija, într-o primă aproximație, atenuarea undei incidente în cristal) în punctul $\vec{r}$, iar C este o constantă de proporționalitate în care sunt cuprinse caracteristicile centrului de împrăştiere (constanta C se mai numeşte şi factor de împrăştiere). Factorul $1/\rho$ din (2.2.2) este introdus pentru a satisface condiția de conservare a fluxului de energie a radiației împrăştiate. Dacă $R \gg r$, atunci vectorii $\vec{\rho}$ şi $\vec{R}$ sunt aproximativ paraleli şi egali şi deci, putem scrie,

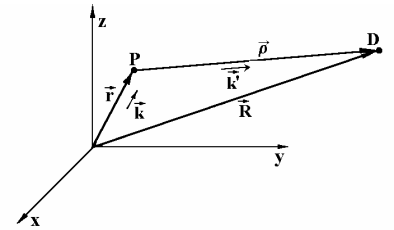


Fig.2.3. Împrăştierea undei plane pe centru P şi direcția undei împrăştiate în punctul D.

$$\rho \approx R - r \cdot \cos(\vec{r} \cdot \vec{R}) = R - \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{\vec{k}} \approx R. \qquad (2.2.3)$$

Din figura 2.3 rezultă că $\vec{\rho} = \vec{R} - \vec{r}$ şi, ținând cont de relațiile (2.2.1) şi (2.2.3), formula (2.2.2) se poate scrie sub forma,

$$A_D = \left\{ \frac{C \cdot A_o}{R} \cdot \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{R} - \omega \cdot t)] \right\} \cdot \exp[-i\vec{r} \cdot (\vec{k}' - \vec{k})]. \qquad (2.2.4)$$

Mărimea,

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}\,, \qquad (2.2.5)$$

reprezintă variația vectorului de undă la împrăştierea razelor X şi joacă un rol important în teorie. Dacă centrul de împrăştiere se află în nodul $\vec{r}_n$, definit de vectorul de poziție,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c},$$

atunci relația (2.2.4) se poate scrie astfel,

$$A_D(\vec{r}_n) = \left\{ \frac{C \cdot A_o}{R} \cdot \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{R} - \omega \cdot t)] \right\} \cdot \exp[-i(\vec{r}_n \cdot \Delta\vec{k})].$$

Amplitudinea tuturor razelor împrăştiate într-o direcție dată, de către o rețea de atomi punctiformi, se va obține prin sumarea tuturor undelor emise de către toți centrii de împrăştiere, adică,

$$A_{tot} = \sum_{n_1,n_2,n_3} A_D(\vec{r}_n) = \left\{ \frac{C \cdot A_o}{R} \cdot \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{R} - \omega \cdot t)] \right\} \cdot \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp[-i(\vec{r}_n \cdot \Delta\vec{k})]. \quad (2.2.6)$$

Cantitatea cea mai interesantă din această relație este suma factorilor de fază,

$$a = \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp[-i(\vec{r}_n \cdot \Delta\vec{k})], \quad (2.2.7)$$

deoarece această sumă determină direcțiile de împrăştiere permise, aşa cum se va vedea în continuare. Mărimea a se numeşte ***amplitudine de împrăştiere***.

Să considerăm un cristal finit, în formă de paralelipiped, care conține N^3 celule elementare (primitive), iar fiecare nod al rețelei este format din centri de împrăştiere punctiformi a căror poziție este descrisă de vectorul,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (2.2.8)$$

unde n_1, n_2 şi n_3 sunt numere întregi ce pot lua valori cuprinse între 0 şi N. Introducând (2.2.8) în (2.2.7) obținem,

$$a = \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp[-i(n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}) \cdot \Delta\vec{k}]. \quad (2.2.9)$$

Se poate observa uşor că suma (2.2.9.) este maximă când,

$$\vec{r}_n \cdot \Delta\vec{k} = (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}) \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi \cdot (\text{număr întreg}), \quad (2.2.10)$$

pentru toate nodurile $\vec{r}_n$ ale rețelei, deoarece în aceste condiții fiecare termen de forma,

$$\exp\left(-i\vec{r}_n \cdot \Delta\vec{k}\right),$$

este egal cu unitatea. Când $\Delta\vec{k}$ satisface relația (2.2.10), amplitudinea de împrăştiere pentru un cristal cu N^3 noduri de rețea va fi,

$$a_{max} = N^3. \quad (2.2.11)$$

Dacă vectorul de împrăştiere $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ se abate puțin de la valoarea care satisface relația (2.2.10), atunci valoarea sumei (2.2.9) se reduce considerabil. Vectorul de împrăştiere satisface condiția de difracție (2.2.10) dacă următoarele trei ecuații sunt satisfăcute simultan pentru valori întregi ale numerelor h,k,l,

$$\left.\begin{aligned} \vec{a}\cdot\Delta\vec{k} &= 2\pi h\,; \\ \vec{b}\cdot\Delta\vec{k} &= 2\pi k\,; \\ \vec{c}\cdot\Delta\vec{k} &= 2\pi l\,. \end{aligned}\right\} \qquad (2.2.12)$$

Aceste ecuații sunt cunoscute sub numele de ***ecuațiile lui Max von Laue*** pentru maximele de difracție. Ele pot fi rezolvate în raport cu vectorul de împrăştiere $\Delta\vec{k}=\vec{k}'-\vec{k}$. Soluția ecuațiilor lui Laue este deosebit de simplă dacă axele cristalografice $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$ sunt ortogonale, iar $a=b=c$. În acest caz se obține imediat,

$$\Delta\vec{k}=\frac{2\pi}{a}\cdot(h\hat{x}+k\hat{y}+l\hat{z}), \qquad (2.2.13)$$

unde, $\hat{x}=\vec{a}/a,\hat{y}=\vec{b}/b$ şi $\hat{z}=\vec{c}/c$ sunt versorii axelor cristalografice, iar h, k, l sunt numere întregi. Pentru a găsi soluția generală a ecuațiilor lui Laue este necesar să descompunem vectorul de împrăştiere $\Delta\vec{k}=\vec{k}'-\vec{k}$, după trei vectori necoplanari $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$ şi care urmează să-i determinăm. Astfel, putem scrie,

$$\Delta\vec{k}=h\vec{b}_1+k\vec{b}_2+l\vec{b}_3, \qquad (2.2.14)$$

unde h, k şi l sunt numerele întregi din ecuațiile lui Laue (2.2.12). Înlocuind (2.2.14) în (2.2.12) se observă că (2.2.14) este o soluție a ecuațiilor (2.2.12) dacă sunt satisfăcute relațiile,

$$\left.\begin{aligned} &\vec{b}_1\cdot\vec{a}=2\pi;\ \vec{b}_2\cdot\vec{a}=0\,;\quad \vec{b}_3\cdot\vec{b}=0\,; \\ &\vec{b}_1\cdot\vec{b}=0\,;\ \vec{b}_2\cdot\vec{b}=2\pi;\ \vec{b}_3\cdot\vec{b}=0\,; \\ &\vec{b}_1\cdot\vec{c}=0\,;\ \vec{b}_2\cdot\vec{c}=0\,;\quad \vec{b}_3\cdot\vec{b}=2\pi. \end{aligned}\right\}. \qquad (2.2.15)$$

Din prima coloană a relațiilor (2.2.15) se observă că vectorul $\vec{b}_1$ trebuie să fie perpendicular pe $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, iar un vector perpendicular pe $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, este dat tocmai de produsul vectorial $\vec{b}\times\vec{c}$. Pentru a construi vectorul $\vec{b}_1$, trebuie să normăm produsul $\vec{b}\times\vec{c}$ astfel încât ecuația $\vec{b}_1\cdot\vec{a}=2\pi$ să fie satisfăcută. În aceste condiții se obține imediat,

$$\vec{b}_1=2\pi\cdot\frac{(\vec{b}\times\vec{c})}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})}\,;\quad \vec{b}_2=2\pi\cdot\frac{(\vec{c}\times\vec{a})}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})}\,;\quad \vec{b}_3=2\pi\cdot\frac{(\vec{a}\times\vec{b})}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})}\,\cdot \qquad (2.2.16)$$

Comparând relațiile (2.2.16) cu relațiile (1.4.6) din capitolul I observăm că vectorii determinați de noi sunt tocmai vectorii fundamentali ai rețelei reciproce pentru rețeaua cristalină definită de vectorii fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$. Ținând cont de faptul că numerele h, k, şi l din (2.2.15) sunt numere întregi rezultă că vectorul de împrăştiere, $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$, este un vector al rețelei reciproce, adică,

$$\Delta\vec{k} = \vec{g}. \tag{2.2.17}$$

Această relație, la fel ca şi relațiile (4.2.12), exprimă aceleaşi condiții de difracție a radiațiilor X pe nodurile rețelei cristaline. Relația (2.2.17) exprimă, în acelaşi timp, şi legea de conservare a impulsului fotonului de radiații X $(\vec{p} = \hbar\vec{k})$, în cristal. Într-adevăr, acest lucru rezultă imediat dacă se scrie relația (2.2.17) sub forma,

$$\hbar\vec{k}' = \hbar\vec{k} + \hbar\vec{g}. \tag{2.2.18}$$

Fasciculul difractat trebuie să satisfacă două condiții. Prima se referă la frecvența ciclică iar a doua la vectorul de undă a radiației incidente difractate. Combinând cele două condiții, obținem o construcție geometrică foarte utilă pentru ecuația de difracție. Dacă notăm prin $\vec{k}$ şi ω, vectorul de undă şi respectiv, frecvența radiației incidente şi prin $\vec{k}'$ şi ω', mărimile corespunzătoare pentru fasciculul difractat, atunci împrăştierea este elastică dacă energia radiațiilor X se conservă, adică,

$$\hbar\omega = \hbar\omega'. \tag{2.2.19}$$

Utilizând relațiile de dispersie pentru undele electromagnetice în vid, $\omega' = ck'$ şi $\omega = ck$ şi ținând cont de relația (2.2.19), rezultă,

$$k' = k. \tag{2.2.20}$$

Din condiția de difracție (2.2.17) rezultă imediat,

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}, \tag{2.2.21}$$

şi, ridicând la pătrat ambii membri ai acestei relații obținem,

$$\vec{k}'^2 = (\vec{k} + \vec{g})^2 = \vec{k}^2 + 2\vec{k}\cdot\vec{g} + \vec{g}^2, \tag{2.2.22}$$

şi, ținând cont de (2.2.20), obținem,

$$2\vec{k}\cdot\vec{g} + \vec{g}^2 = 0. \tag{2.2.23}$$

Această relație noi o vom întâlni foarte des în problemele propagării undelor în rețelele periodice şi se poate arăta că este echivalentă cu ecuația lui Bragg (2.1.2). Pozițiile maximelor de interferență se pot uşor determina cu ajutorul unei construcții geometrice simple, sugerată de Ewald pe baza ecuației (2.2.23). În acest scop, pe o rețea triclinică dată, se construieşte rețeaua reciprocă, definită de vectorii fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$. Se presupune cunoscută direcția de incidență a razelor X (direcția vectorului de undă $\vec{k}$), care au lungimea de undă λ. Dintr-un nod arbitrar 0 al rețelei reciproce se trasează vectorul de undă $(-\vec{k})$ $(|\vec{k}| = 2\pi/\lambda)$, care se termină într-un punct M din

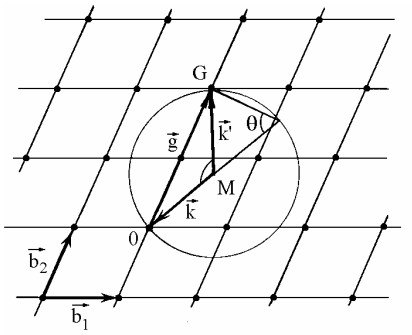


Fig.2.4. Construcția sferei lui Ewald.

interiorul rețelei. Vectorul $(+\vec{k})$ are direcția de la M spre 0. În punctul M, ca centru, se trasează o sferă a cărei rază este egală cu $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. Sfera astfel obținută se numeşte ***sfera lui Ewald***. În planul determinat de vectorii $\vec{b}_1$ şi $\vec{b}_2$ ai rețelei reciproce această construcție este prezentată în figura 2.4. Fasciculul difractat se va forma dacă această sferă intersectează oricare alt nod din rețeaua reciprocă. Să presupunem că nodul G se află pe sferă. Acest nod este legat de capătul lui $\vec{k}$ printr-un vector $\vec{g}$ al rețelei reciproce. Fasciculul de raze X difractat va fi în direcția vectorului $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}$. Din această construcție a lui Ewald rezultă următoarele:

- dacă $\vec{g} = 0$, atunci direcția de incidență $(\vec{k})$ coincide cu direcția de observare a difracției $(\vec{k}')$;
- în cazul radiației X monocromatice cristalele dau puține maxime de difracție (sau pot chiar lipsi) dacă sfera Ewald nu trece printr-un nod al rețelei reciproce.

Dacă direcția vectorului de unda $\vec{k}$ coincide cu o direcție preferențială a axelor cristalografice atunci imaginea figurii de difracție va reflecta simetria cristalului care a suferit fenomenul de difracție. Această observație este foarte utilă în analiza structurală sau pentru determinarea orientării cristalelor. În experiențele de difracție cu raze X se variază fie lungimea de

undă a fasciculului incident (metoda lui Laue) fie orientarea cristalului în raport cu direcția fasciculului incident (metoda cristalului rotitor, metoda Debye-Scherrer-Hull). În ambele cazuri se pot obține un număr suficient de mare de maxime de difracție. În primul caz raza sferei lui Ewald este variată continuu, iar în al doilea caz rețeaua reciprocă este rotită în jurul punctului O de pe sfera Ewald. Astfel, în ambele cazuri un număr suficient de mare din nodurile rețelei reciproce se vor afla pe sfera Ewald şi corespunzător, se vor obține maximele de interferență întrucât este satisfăcută condiția de difracție (2.2.23).

2.3. METODE EXPERIMENTALE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X.

Aşa cum s-a arătat mai sus, difracția razelor X se poate explica prin acțiunea câmpului electromagnetic de înaltă frecvență asupra atomilor din cristal unde se produce o mişcare de oscilație a electronilor. În cazul unei împrăştieri elastice, frecvența de oscilație a electronilor este egală cu cea a câmpului electromagnetic, iar în cazul unei împrăştieri inelastice frecvențele sunt diferite. Radiațiile emise de aceşti electroni în toate direcțiile vor interfera şi astfel se obțin figurile de difracție, conform condițiilor lui Bragg. Radiațiile X sunt utilizate în studiul structurii cristaline prin trei metode principale:

- metoda Laue;
- metoda cristalului rotitor;
- metoda pulberilor cristaline.

Legea lui Bragg cere ca unghiul de difracție θ şi lungimea de undă, λ, a radiației incidente să fie corelate. Razele X de o anumită lungime de undă, λ, care cad pe suprafața unui cristal tridimensional sub un unghi de incidență arbitrar, nu vor fi, în general, difractate. Pentru a satisface legea lui Bragg este necesar să variem fie lungimea de undă, fie unghiul de incidență. Acest lucru se poate realiza experimental asigurând o variație continuă fie a lungimilor de undă λ, fie a unghiului de incidență θ. Instalațiile standard de difracție, care sunt utilizate în analiza structurală a cristalelor, sunt prevăzute cu dispozitive mecanice pentru a realiza acest lucru. În cercetările curente sunt folosite cele trei metode, care au fost amintite mai sus, şi asupra cărora ne vom opri în continuare.

2.3.1. METODA LAUE.

Metoda lui Laue este ilustrată în figura 2.5. În acest scop se utilizează o sursă de radiații X cu spectru continuu, având lungimea de undă cuprinsă între $0{,}2$ şi 2Å. Cristalul a cărui structură dorim să o studiem se fixează pe un suport goniometric pentru a putea obține diferite orientări ale cristalului față de direcția fasciculului incident. Dimensiunile cristalului utilizat pot fi mai mici de un milimetru. Plăcile fotografice A şi B, care sunt utilizate pentru obținerea figurilor de difracție, pot fi poziționate în aşa fel încât să înregistreze atât razele reflectate (placa A) cât şi razele care trec prin cristal (placa B). Figura de difracție constă dintr-o serie de puncte luminoase a căror dispunere în plan va caracteriza simetria cristalului. Fiecare familie de plane paralele şi echidistante, care reflectă

radiația incidentă, va reflecta din fasciculul incident de raze X o lungime de undă care satisface ecuația lui Bragg,

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \ (n = 0, 1, 2, ...).$$

De exemplu, dacă cristalul care se studiază are o structură cristalină cubică şi este orientat în aşa fel încât diagonala spațială, adică direcția [111], este paralelă cu fasciculul incident, atunci simetria punctelor de pe placa fotografică va pune în evidență o axă de simetrie de ordinul 3. Dacă figura de difracție prezintă o axă de simetrie de ordinul 6, cristalul este hexagonal, dacă axa de simetrie este de ordinul 4, atunci cristalul este tetragonal, iar dacă pe lângă axa de ordinul 4 mai are şi o axă de ordinul 3, atunci cristalul este cu simetrie cubică. Figurile de difracție, obținute prin metoda lui Laue, sunt folosite pe larg în experiențele din fizica solidului pentru orientarea cristalelor ce urmează a fi studiate.

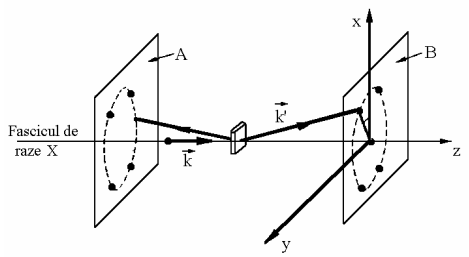


Fig.2.5. Reprezentarea schematică a metodei lui Laue.

Practic metoda lui Laue nu este folosită pentru determinarea structurii cristaline. Datorită intervalului larg de lungimi de undă ale radiației incidente este posibil ca mai multe lungimi de undă să fie reflectate, în ordine diferite, pe un acelaşi plan, astfel că reflexiile de ordine diferite pot să se suprapună în acelaşi punct. Din aceste motive, nu se poate determina intensitatea radiației reflectate şi deci şi structura bazei din nodurile rețelei cristaline. De asemenea, cu metoda Laue nu se poate determina distanța interplanară, deoarece acelaşi maxim poate proveni de la mai multe familii de plane paralele.

2.3.2. METODA CRISTALULUI ROTITOR.

Schema unei camere de difracție, utilizată în metoda cristalului rotitor este prezentată în figura 2.6. În această metodă, cristalul, cu dimensiuni de ordinul unui milimetru, este fixat pe axa unei camere cilindrice de difracție şi este iradiat cu un fascicul de raze X monocromatic. Suportul de susținere a cristalului execută o mişcare de rotație uniformă, iar radiațiile sunt difractate pe filmul aplicat pe suprafața interioară a pereților cilindrului. Fluxul incident de raze X monocromatice va suferi fenomenul de difracție pe o familie de plane, cu distanța interplanară d, de fiecare dată când în cursul rotirii cristalului este satisfăcută relația lui Bragg. În particular, fasciculele provenite de la toate planele paralele cu axa de rotație verticală, se vor găsi în plan orizontal. Planele cu altă orientare vor reflecta fasciculul deasupra şi dedesubtul planului orizontal (Fig.2.6a şi Fig.2.6b). Dacă axa de rotație

a cristalului este orientată arbitrar, în raport cu rețeaua cristalină, atunci dispunerea petelor luminoase pe figura de difracție este destul de complicată.

Metoda cristalului rotitor este foarte utilă în cazul figurilor de difracție simple, care se obțin în situațiile când axa de rotație a cristalului este paralelă cu o anumită axa de simetrie a cristalului.

Într-adevăr, dacă axa de simetrie [uvw] este orientată pe direcția axei de rotație, atunci familia de plane (uvw), din rețeaua reciprocă, va fi perpendiculară pe această axă, deoarece proprietatea fundamentală a rețelelor directe şi reciproce constă în aceea că axa unei rețele este

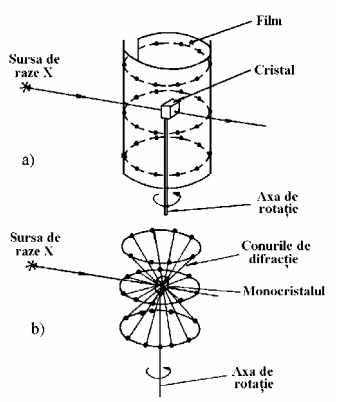


Fig.2.6. Schema de principiu a metodei cristalului rotitor (a) şi conurile de difracție (b).

perpendiculară pe familia de plane paralele, cu aceiaşi indici, dar din celălalt tip de rețea. Astfel, ca o consecință imediată, rezultă că, dacă cristalul este rotit, atunci toate nodurile rețelei reciproce vor

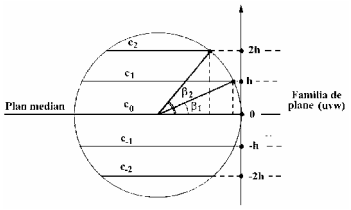


Fig.2.7. Construcția lui Ewald pentru röentgeonograma care se obține în metoda cristalului rotitor.

intersecta sfera lui Ewald (sfera de reflexie cu raza $R = \left|\vec{k}\right| = 2\pi/\lambda$) după nişte cercuri $C_o, C_1, C_2, \ldots$, situate simetric față de planul median, la distanțele h, 2h,..., unde h este distanța interplanară a familiei de plane (uvw) din rețeaua reciprocă (Fig.2.7). Prin urmare, razele difractate se vor afla pe suprafețele unor conuri, care au toate vârfurile în acelaşi punct şi se sprijină pe cercurile $C_o, C_1, C_2, \ldots C_{-1}, C_{-2}, \ldots$. Aceste raze vor intersecta pelicula fotografică în anumite puncte, care sunt dispuse pe nişte cercuri. După ce pelicula fotografică este desfăcută în plan aceste puncte sunt dispuse pe nişte drepte, care sunt paralele cu linia mediană şi simetrice față de aceasta. În

acest caz apar puncte luminoase şi nu linii continue, deoarece relația lui Bragg nu este satisfăcută de toate valorile unghiului dintre fasciculul incident şi planele cristaline.

Razele difractate, care determină un punct luminos pe linia cu numărul n, față de linia mediană, vor forma cu planul median unghiul β_n, definit de relația,

$$\sin\beta_n = \frac{nh}{(2\pi/\lambda)}, \tag{2.3.1}$$

deoarece razele difractate intersectează sfera de reflexie (sfera Ewald) cu raza $R = \left|\vec{k}\right| = 2\pi/\lambda$ după cercul C_n, aflat la înălțimea nh față de planul median (Fig.2.7).

Conform proprietăților fundamentale ale rețelelor cristaline directe şi reciproce, distanța L din origine şi până la nodul [[uvw]] (adică din origine şi până la cel mai apropiat nod al axei [uvw]) este egală cu inversul distanței interplanare h a familiei de plane (uvw) din rețeaua reciprocă. Astfel, relația (2.3.1) se mai poate scrie şi sub forma,

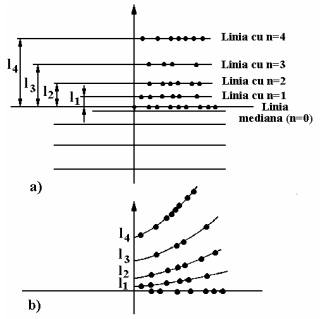


Fig.2.8.Reprezentarea schematică a röntgenogramei de difracție în metoda cristalului rotitor când pelicula fotografică este cilindrică (a) sau plană (b).

$$n\lambda = L \cdot \sin\beta_n, \tag{2.3.2}$$

unde L reprezintă distanța dintre două noduri consecutive de pe direcția [uvw] a rețelei cristaline şi se numeşte ***perioadă de identitate*** a axei care este paralelă cu axa de rotație a cristalului. Dacă cilindrul camerei de difracție pe care se fixează pelicula fotografică are raza r, atunci punctele luminoase care corespund lui n=0, se vor afla pe linia mediană (Fig.2.8). Celelalte puncte de difracție vor fi dispuse pe linii paralele cu linia mediană şi aflate la distanțele,

$$l = r \cdot \tan\beta_n = \frac{rn}{\sqrt{(L/\lambda)^2 - n^2}}. \tag{2.3.3}$$

Pe măsură ce n creşte, vor creşte şi distanţele dintre aceste linii (Fig.2.8a). Uneori razele X difractate sunt înregistrate nu pe peliculă cilindrică ci pe o peliculă plană, dispusă perpendicular pe fasciculul incident. În astfel de cazuri suprafeţele conice vor intersecta pelicula nu după linii paralele (Fig.2.8a), ci după nişte hiperbole (Fig.2.8b).

Ecuaţia (2.3.3) este satisfăcută în acest caz numai de distanţele minime de la hiperbole până la linia mediană. Pentru a determina dimensiunile celulei elementare din sistemul cubic, de exemplu, se obţine röentgenograma de rotaţie în jurul direcţiei cristalografice [100]. La sistemul hexagonal şi tetragonal se obţin, în acelaşi scop, röentgenogramele pentru direcţiile [100] şi [001], iar la sistemele romboedric, rombic şi monoclinic, în jurul direcţiilor [100], [010] şi [001]. Numărul atomilor pe o celulă elementară se determină din relaţia,

$$N = \frac{\rho \cdot \Omega_c}{A}\ , \qquad (2.3.4)$$

unde ρ este densitatea de masă a cristalului, Ω_c este volumul celulei elementare, iar A este masa atomică a elementului din care este format cristalul.

2.3.3. METODA PULBERILOR CRISTALINE.

În cazul acestei metode fasciculul de radiaţii X, monocromatic şi suficient de îngust, cade pe o probă cu o structură policristalină, care este formată din microcristalite, orientate haotic unele în raport cu altele. Această metodă este utilizată practic sub diferite variante. În continuare vom analiza două din aceste variante, care sunt mai des utilizate în practica de laborator.

A. METODA DEBYE-SCHERRER.

În această metodă proba policristalină este fixă sau este antrenată într-o mişcare de rotaţie lentă în jurul axei. Maximele de difracţie sunt înregistrate pe o peliculă fotografică, aşezată pe un cilindru coaxial cu axa probei. Proba este antrenată în mişcarea de rotaţie pentru ca procentul de cristalite care determină difracţia să crească până la 30%, faţă de numai 10% cât este procentul de participare în cazul când proba este fixă. Atât intensitatea liniilor cât şi lărgimea lor scad odată cu creşterea razei r a camerei de difracţie sau cu scăderea dimensiunilor probei care se studiază. Odată cu creşterea lărgimii liniilor de difracţie scade puterea de rezoluţie a metodei. Cum lărgimea liniilor de difracţie se comportă ca $1/r$ şi este direct proporţională cu dimensiunile geometrice ale probei, iar intensitatea liniilor este proporţională cu $1/R^3$, rezultă că se poate realiza situaţia optimă în cazul când raza probei este egală cu inversul coeficientului de absorbţie a radiaţiilor X. Camera de difracţie Debye-Scherrer poate avea diametrul cuprins între 50 şi 100mm, iar fanta de trecere a radiaţiilor X are diametrul cuprins între 0,5 şi 1mm. Schema unei camere de difracţie Debye-Scherrer este prezentată în figura 2.9. Metoda pulberilor este convenabilă, deoarece nu necesită monocristale. Fasciculele vor fi difractate de acele cristalite ale căror plane sunt orientate haotic sub un unghi de incidenţă θ, care satisface ecuaţia lui Bragg.

Principiul, care stă la baza metodei pulberilor şi care este utilizat pentru a realiza diferite variante constructive de instalații, este simplu. Să presupunem că proba ce urmează a fi studiată constă dintr-un număr foarte mare de microcristalite, orientate arbitrar unele în raport cu altele şi că asupra ei este îndreptat un fascicul de raze X, monocromatic şi foarte îngust. Dacă ne fixăm asupra unei familii de plane (hkl) dintr-o microcristalită, cu distanța interplanară d_{hkl}, atunci razele X vor fi

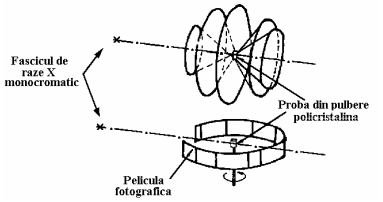


Fig.2.9. Reprezentarea schematică a metodei Debye-Scherrer.

difractate sub unghiul θ, care satisface ecuația lui Bragg,

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda .$$

Această condiție poate fi satisfăcută simultan de mai multe microcristalite ale căror plane (hkl) formează cu fasciculul incident un unghi egal cu θ. Aceste plane vor da naştere unui fascicul difractat sub unghiul 2θ față de direcția fasciculului incident (Fig.2.10). Cum în probă se găsesc microcristalite cu toate orientările posibile, rezultă că orice dreaptă, care face cu fasciculul incident un

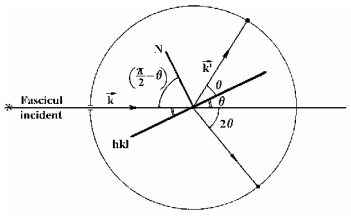


Fig.2.10. Reprezentarea schematică a principiului care stă la baza metodei pulberilor.

unghi egal cu $\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)$, va fi normală la familia de plane reticulare ce caracterizează un anumit număr de microcristalite care au aceeaşi orientare. Astfel, fasciculele reflectate de o anumită familie de plane reticulare se vor afla pe suprafața unui con de rotație a cărui axă coincide cu direcția fasciculului incident, iar jumătate din unghiul de la vârf este egal cu 2θ (Fig.2.10). Fiecărei familii de plane reticulare din cristal îi va corespunde un con al fasciculelor reflectate cu condiția ca distanța

interplanară d_{hkl} să fie mai mică decât $\frac{\lambda}{2}$. Astfel, metoda se reduce la determinarea unghiurilor θ, care caracterizează fasciculele reflectate de diferite familii de plane reticulare. Cunoscând unghiurile θ şi utilizând relația lui Bragg se pot determina distanțele interplanare d_{hkl}. Să analizăm o astfel de experiență şi prin prisma construcției lui Ewald şi a rețelei reciproce. Toate microcristalitele au rețele

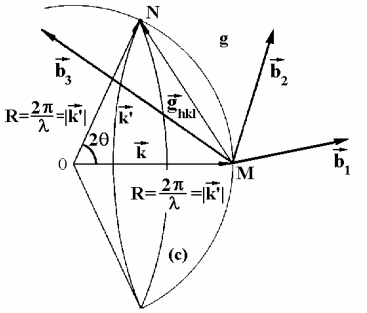


Fig.2.11. Construcția lui Ewald pentru metoda pulberilor.

reciproce identice şi să presupunem că toate au originea în punctul M (Fig.2.11), dar sunt orientate arbitrar. Dacă nodul N al rețelei reciproce se află pe sfera de reflexie atunci el se va afla în acelaşi timp şi pe cercul de rază mai mică (C), care are axa OM (fig.2.11). Dacă notăm cu $\vec{g}_{hkl}$ vectorul de poziție al punctului N, atunci putem scrie,

$$MN = |\vec{g}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \cdot \tag{2.3.5}$$

unde n = 0,1,2,..., iar d_{hkl} este distanța interplanară a familiei de plane (hkl). Astfel, familiei de plane reticulare (hkl) îi va corespunde conul de fascicule reflectate, cu unghiul de deschidere 2θ, care se determină din egalitatea,

$$|\vec{g}_{hkl}| = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta, \tag{2.3.6}$$

sau, ținând cont de relația (2.3.5), se obține imediat,

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \tag{2.3.7}$$

care nu exprimă altceva decât legea lui Bragg. Remarcăm faptul că din studiul röentgenogramelor obținute prin metoda pulberilor se pot determina numai lungimile vectorilor din rețeaua reciprocă a rețelei cristaline (cu condiția ca lungimea lor să fie mai mică decât $2/\lambda$. Metoda pulberilor nu

poate da informații cu privire la orientarea vectorilor rețelei reciproce şi deci această metodă nu oferă date suficiente pentru construirea rețelei reciproce şi deci şi a rețelei cristaline directe.

B. METODA SEEMAN-BOHLIN.

Această metodă constă în a realiza imaginea unei surse de radiații X punctiforme pe planele cristaline ale probei. Camera de difracție Seeman-Bohlin se poate construi fie cu focalizare simetrică, fie asimetrică (Fig.2.12). În ambele variante sursa de radiații X trebuie să fie cât mai punctiformă şi în acest scop este fixată pe un suport circular în timp ce pelicula fotografică este aşezată în altă regiune a aceluiaşi cerc, în zona unde cad razele difractate. Camerele de difracție de acest tip prezintă avantajul că permit înregistrarea maximelor de difracție pentru unghiuri cu o gamă largă de valori. Ca dezavantaje ale acestei metode menționăm că spectrele röentgenografice nu sunt complete, iar proba trebuie să aibă o granulație foarte mică $(\approx 5\mu m)$.

Un difractometru de radiații X este, în principiu, o cameră de tip Seeman-Bohlin asimetrică, în care pelicula fotografică este înlocuită cu un contor Geiger-Müller care se deplasează pe o traiectorie circulară. Proba este circulară şi execută o mişcare de rotație simultan cu detectorul în jurul aceleiaşi axe. Detectorul se mişcă cu o viteză de rotație de două ori mai mare decât cea a probei. Această mişcare simultană a probei şi a detectorului este echivalentă, în cazul unui fascicul de radiații X cu direcție fixă, cu variația cercului de focalizare. Prin acest procedeu se pot obține maxime de difracție

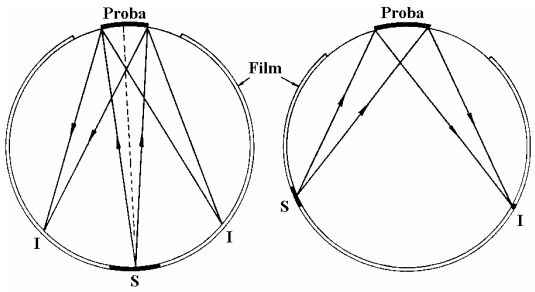


Fig.2.12. Reprezentarea schematică a camerelor de difracție de tip Seeman-Bohlin cu focalizare simetrică (a) şi asimetrică (b).

pentru unghiul 2θ cuprins între 0^o şi 165^o.

Poziția şi forma maximelor de difracție sunt modificate de următorii factori:

- sursă de radiație nepunctiformă;
- probă plană în locul celei curbe;
- absorbția radiației incidente şi a celei împrăştiate de către probă. Prin metoda pulberilor, sub diferite variante, se pot determina:

- parametrii celulei elementare, gradul de umplere a celulei elementare cu atomi precum şi sistemul cristalin;

- tipurile de defecte structurale şi textura (orientarea) structurii cristaline;

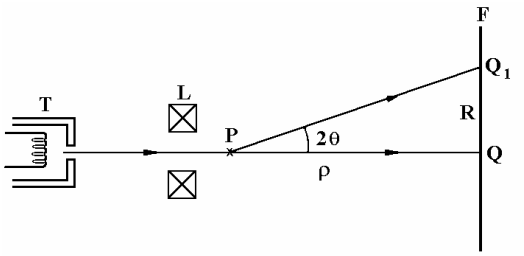


Fig.2.13. Reprezentarea schematică a unei camere de difracție cu fascicule de electroni.

- compoziția chimică a probelor analizate în procente.

Figurile de difracție obținute prin metoda pulberilor pot pune în evidență eventualele deformări care există în structura cristalină. Astfel, o deformare de alunecare de-a lungul unei direcții se recunoaşte din deplasarea distribuției intensităților pe maximele de difracție. La o modificare a parametrilor celulei elementare linia fundamentală de difracție este însoțită de nişte linii "satelit". Din poziția şi intensitatea "sateliților" ce însoțesc liniile fundamentale, date de planele (hkl) ale cristalului nedeformat, se pot determina modificările parametrilor respectivi.

2.4. DIFRACȚIA ELECTRONILOR.

Lungimea de undă λ, asociată electronului, depinde de tensiunea de accelerare U, conform relației,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_o eU}} \cdot \qquad (2.4.1)$$

Dacă înlocuim constanta lui Planck $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\,J \cdot s$, masa electronului liber $m_o = 9{,}1 \cdot 10^{-34}\,kg$ şi sarcina electronului $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\,C$, obținem,

$$[\lambda] = \frac{12{,}28}{\sqrt{U[V]}} \cdot$$

Din această relație observăm că, la un potențial de accelerare U=50KV, se obține $\lambda = 0{,}055$ Å,

adică o valoare a lungimii de undă asociate de ordinul celor mai mici distanțe interatomice. De aici rezultă că fasciculele de electroni accelerați pot fi utilizate pentru investigarea structurilor cristaline.

În figura 2.13 este reprezentată schematic o instalație de difracție electronică. O astfel de instalație cuprinde, într-un spațiu vidat, un tun electronic T, o lentilă electromagnetică L, proba de studiat P şi ecranul fluorescent sau placa fotografică F. Fasciculul de electroni difractat, PQ_1, face unghiul 2θ cu direcția fasciculului PQ, incident. Dacă notăm cu ρ distanța de la probă până la ecranul fluorescent, iar distanța QQ_1 cu R, atunci, din figura 2.13 rezultă imediat, $R = \rho \cdot \tan 2\theta$. Măsurând distanțele R şi ρ se calculează unghiul θ pentru maximul respectiv şi, din ecuația lui Bragg, se determină distanța interplanară d_{hkl}. Electronogramele se pot obține prin transmisie sau prin reflexie. Primul procedeu este cel mai des utilizat, iar probele sunt sub forma de straturi subțiri.

Electronogramele probelor monocristaline sunt formate dintr-un punct central, cauzat de fasciculul incident şi o serie de puncte distribuite după anumite simetrii, care pot fi considerate ca proiecții ale rețelei reciproce. Electronogramele straturilor subțiri policristaline prezintă o serie de cercuri concentrice, care au un punct în centru, cauzat de fasciculul incident.

2.5. DIFRACȚIA NEUTRONILOR.

Energia unui neutron este legată de lungimea de undă de Broglie prin relația,

$$E_n = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2}, \qquad (2.5.1)$$

unde $m_n = 1{,}675 \cdot 10^{-27}\,kg$ este masa neutronului. Înlocuind constantele în (4.5.1) şi exprimând energia E_n în eV, pentru lungimea de undă asociată neutronilor se obține,

$$\lambda[\text{Å}] = \frac{0.286}{\sqrt{E_n[eV]}}.$$

Din această relație se poate observa că, pentru neutronii cu energia $E_n \approx 0{,}08eV$, obținem $\lambda \approx 1$Å. De aici rezultă că neutronii, care au energii în domeniul zecimilor de electronvolți (neutronii termici), au lungimi de undă comparabile cu distanțele interatomice şi deci pot da imagini de difracție, în urma interacțiunii cu structurile cristaline, similare cu cele obținute cu razele X. Distribuția maximelor de difracție va fi similară cu cea care se obține în cazul difracției cu raze X, însă, intensitatea maximelor de difracție va depinde în mod esențial de tipul de radiație folosit. În paragrafele precedente s-a arătat că, pentru cristalul ideal, intensitatea integrală a maximelor de difracție depinde de natura radiației prin intermediul factorului atomic. Trecerea de la un cristal ideal la un cristal real este însoțită de o modificare a intensităților integrale, determinată atât de structura reală a cristalului, cât şi de natura radiației folosite, prin intermediul coeficientului linear de absorbție. Încă de la început remarcăm faptul că la împrăştierea neutronilor contribuie numai nucleele atomilor,

cu excepția substanțelor magnetice la care intervin electronii păturilor incomplete. În continuare să definim mărimile ce caracterizează împrăştierea neutronilor termici de către un atom care se află în nodul unei rețele cristaline ideale. În acest scop să considerăm un fascicul de neutroni, cu vectorul de undă $\vec{k}$, a cărui undă asociată este o undă plană,

$$\psi \approx \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})], \tag{2.5.3}$$

unde vectorul de poziție $\vec{r}$ are ca origine centrul nucleului împrăştietor, presupus fix în spațiu. După ce a suferit împrăştierea, la o distanță mare în comparație cu raza de acțiune a forțelor ce definesc interacțiunea neutron-nucleu, funcția de undă asociată neutronului va fi de forma,

$$\psi \approx \frac{b}{r}\cdot\exp[i(\vec{k}'\cdot\vec{r})], \tag{2.54}$$

unde $\vec{k}'$ este vectorul de undă al neutronului împrăştiat. Dat fiind faptul că ne ocupăm numai de efectul de difracție, fenomen caracterizat în mod esențial prin caracterul elastic al împrăştierii, putem scrie că $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. În cazul neutronilor termici, funcția de undă a neutronilor împrăştiați corespunde unei valori nule a momentului cantității de mişcare şi este deci o funcție s. Considerente cvasiclasice pot justifica această afirmație. Într-adevăr, să notăm cu p mărimea impulsului neutronului, iar cu M mărimea momentului cantității de mişcare. Dacă ρ este parametrul de ciocnire pentru interacțiunea neutron-nucleu, atunci $M = \rho p$. Valorile posibile ale momentului cantității de mişcare sunt date de relația cunoscută,

$$M = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}, \tag{2.5.5}$$

şi deci, valorile posibile pentru parametrul de ciocnire sunt,

$$\rho = \frac{M}{p} = \frac{\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}}{p} = \frac{\lambda}{2\pi}\cdot\sqrt{\ell(\ell+1)}. \tag{2.5.6}$$

Dacă ne imaginăm forța de interacțiune neutron-nucleu ca o forță centrală, atunci putem introduce un potențial de interacțiune $V(\vec{r})$. Fie r_o distanța dintre nucleu şi neutron pentru care $V(\vec{r}) = 0$, când $|\vec{r}| > r_o$. În cazul neutronilor termici, când $E_n < 80\text{meV}$, avem $\lambda > 6\cdot10^{-9}\text{cm}$, valoare care este considerabil mai mare decât raza nucleară a celor mai grele nuclee. Astfel, din relația (2.5.6) rezultă că, pentru $\ell \neq 0$, avem $\rho > r_o$ şi deci, neutronul nu va suferi acțiunea potențialului $V(\vec{r})$. Pentru a se produce împrăştierea este necesar ca $\ell = 0$, ceea ce înseamnă că momentul cantității de mişcare este egal cu zero. În acest caz funcția de undă a neutronilor împrăştiați este o funcție numai de r, iar amplitudinea undei împrăştiate (în general o mărime complexă) nu depinde de unghiul de împrăştiere, deoarece împrăştierea este izotropă. Dacă v este viteza neutronilor, atunci fluxul de particule incidente este,

$$v \cdot \left| e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r})} \right|^2 = v \text{ (neutroni/secundă).} \qquad (2.5.7)$$

Fluxul total de neutroni împrăştiaţi, care străbat o sferă de rază r, cu centrul în centrul nucleului, va fi,

$$4\pi r^2 v \cdot \left| \frac{b}{r} \cdot e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r})} \right|^2 = 4\pi v |b|^2 \text{ (neutroni/secundă),}$$

aşa încât secţiunea eficace de împrăştiere va fi egală cu,

$$\sigma_s = \frac{\text{Fluxul neutronilor imprastiati}}{\text{Fluxul neutronilor incidenti}} = \frac{4\pi v |b|^2}{v} = 4\pi |b|^2. \qquad (2.5.8)$$

În tratarea fenomenului de împrăştiere, am presupus că nucleul rămâne fixat în origine. Dacă nucleul împrăştietor este liber atunci, în urma ciocnirii cu neutronul, va suferi un recul. Datorită acestui fapt, secţiunea eficace de împrăştiere, pentru atomul liber, va fi diferită de cea corespunzătoare atomului legat (presupus a nu putea suferi recul în urma ciocnirii). Dacă A este numărul de masă al atomului împrăştietor, atunci se poate arăta că secţiunile de împrăştiere în cele două cazuri sunt legate prin relaţia,

$$\sigma_{liber} = \left(\frac{A}{A+1} \right) \cdot \sigma_{legat}. \qquad (2.5.9)$$

În cazul în care atomii împrăştietori posedă moment magnetic, interacţiunea neutronului cu atomul nu se mai reduce numai la interacţiunea cu nucleul atomic. Cum neutronul are un moment magnetic propriu el va interacţiona şi cu momentul magnetic al atomului împrăştietor. Din punctul de vedere al studiilor de difracţie, un deosebit interes îl prezintă substanţele feromagnetice şi antiferomagnetice. În primul caz momentele magnetice din volumul unui domeniu magnetic sunt toate paralele, definind o reţea a momentelor magnetice, în timp ce, în al doilea caz momentele, pot fi considerate ca formând două subreţele în care au aceeaşi direcţie, dar sensuri opuse. Asemănător modului cum se produce împrăştierea coerentă a neutronilor pe reţeaua nucleelor atomice, este de aşteptat să se producă şi împrăştierea coerentă a neutronilor pe reţeaua momentelor magnetice. Astfel, interacţiunea elastică, de tip magnetic, a neutronilor cu atomii reţelei cristaline produce pe neutronogramă nişte maxime suplimentare, care pot fi suprapuse celor de la împrăştierea nucleelor sau pot fi separate. Din fenomenele de împrăştiere elastică ale neutronilor de către atomii reţelei cristaline se pot determina:

- poziţiile atomilor unor elemente apropiate din tabelul periodic în celula elementară a unor aliaje;
- poziţiile elementelor uşoare în celula elementară, deoarece în cazul radiaţiilor X aceste elemente prezintă aceeaşi secţiune eficace;
- structurile magnetice ale substanţelor feromagnetice şi antiferomagnetice folosindu-se şi fascicule de neutroni polarizaţi.

2.6. FACTORUL ATOMIC ŞI FACTORUL DE STRUCTURĂ.

Aşa cum s-a arătat mai sus, intensitatea integrală a maximelor de difracție este proporțională cu $|A|^2$, unde A reprezintă amplitudinea undei împrăştiate de atomul sau de gruparea de atomi a căror translație pe direcțiile $\vec{a}, \vec{b}$ şi $\vec{c}$ generează cristalul. În cele ce urmează vom încerca să găsim legătura care există între mărimea lui |A| şi structura centrului împrăştietor. În cazul difracției razelor X, electronii atomilor determină fenomenul de împrăştiere coerentă. Intensitatea radiației, împrăştiate de un electron liber, este dată de formula lui Thomson,

$$I_e = \left(\frac{e^2}{m_o r c^2}\right)^2 \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \cdot I_o, \qquad (2.6.1)$$

unde: m_o -masa electronului liber; c-viteza luminii; e-sarcina electrică a electronului; r-distanța de la electron la punctul unde este determinat câmpul electric a undei împrăştiate; 2θ -este unghiul dintre direcția de observare şi direcția de propagare a radiației incidente; I_o -este intensitatea radiației incidente (energia care trece prin unitatea de suprafață în unitatea de timp).

Intensitatea radiației împrăştiate de către un atom cu Z electroni, chiar în cazul în care, în actul de împrăştiere electronii atomici pot fi considerați ca electroni liberi, nu va fi de Z ori mai mare decât intensitatea exprimată prin relația (2.6.1). Într-adevăr, distanțele dintre electroni fiind comparabile cu lungimea de undă a radiației incidente (în cazul radiației X), împrăştierea va fi, în parte, coerentă. Cum electronii se pot mişca în interiorul volumului atomic, unul față de celălalt, configurațiile instantanee ale electronilor vor împrăştia incoerent radiația incidentă.

Pentru a calcula intensitatea radiației împrăştiate de o configurație a electronilor în atom, vom introduce, pentru fiecare din cei Z electroni atomici câte o funcție $\rho_j(\vec{r})dv_j$, care reprezintă probabilitatea ca electronul j să se găsească în interiorul volumului dv_j, definit în vecinătatea punctului cu vectorul de poziție $\vec{r}_j$. Originea vectorilor $\vec{r}_j$ este aleasă în interiorul volumului atomic. Dacă A_e este amplitudinea undei împrăştiate de un electron situat în origine, atunci amplitudinea undei împrăştiate de electronul j, situat în elementul de volum dv_j, va fi,

$$A_e \rho_j(\vec{r}_j) e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} \cdot dv_j. \qquad (2.6.2)$$

Amplitudinea undei împrăştiate de cei Z electroni, localizați, la un moment dat, în elementele de volum, definite de vectorii de poziție $\vec{r}_j$, va fi,

$$A' = \sum_j A_e \rho_j(\vec{r}_j) e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}_j)} \cdot dv_j. \qquad (2.6.3)$$

Dacă notăm cu $\rho(\vec{r})$ probabilitatea ca în punctul cu vectorul de poziție $\vec{r}$ să se găsească oricare din cei Z electroni atomici, atunci relația (2.6.3) se mai poate scrie sub forma,

$$A' = A_e \cdot \int_v \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} \cdot dv. \qquad (2.6.4)$$

Să presupunem că electronii atomici au o probabilitate de distribuție cu simetrie sferică. Dacă $U(r)dr$ reprezintă probabilitatea de a găsi un electron în volumul cuprins între sferele de rază r şi r+dr, atunci,

$$U(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)dr\,. \qquad (2.6.5)$$

Dacă alegem ca axă de referință vectorul $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ şi notăm cu φ unghiul dintre $\vec{r}$ şi $\Delta\vec{k}$, atunci elementul de volum $dv = 2\pi r^2 \sin\varphi dr d\varphi$. În acest caz relația (2.6.4) se poate scrie sub forma,

$$A' = A_e \cdot \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{1}{2} \cdot U(r) \cdot e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} \cdot \sin\varphi dr d\varphi. \qquad (2.6.6)$$

Ținând cont de relația,

$$\Delta\vec{k}\cdot\vec{r} = \left|\Delta\vec{k}\right| \cdot \left|\vec{r}\right| \cdot \cos\varphi = (2kr\sin\theta)\cdot\cos\varphi\,, \qquad (2.6.7)$$

expresia pentru amplitudinea undei împrăştiate va fi,

$$A' = \frac{A_e}{2} \cdot \int_0^\infty U(r)dr \int_0^\pi e^{-2ikr\sin\theta\cos\varphi} d(\cos\varphi),$$

sau,

$$A' = \frac{A_e}{2} \cdot \int_0^\infty U(r) \cdot \frac{e^{-2ikr\sin\theta} - e^{2ikr\sin\theta}}{-2ikr\sin\theta} \cdot dr,$$

sau,

$$A' = A_e \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin\left[\frac{4\pi}{\lambda} \cdot r \sin\theta\right]}{\frac{4\pi}{\lambda} \cdot r \sin\theta} dr.$$

Mărimea, definită prin relația,

$$f = \frac{A'}{A_e} = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin\left[\frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta\right]}{\frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta} dr. \qquad (2.6.8)$$

se numeşte ***factor atomic*** şi reprezintă amplitudinea undei împrăştiate coerent de către un atom cu Z electroni, dacă se alege ca unitate amplitudinea undei împrăştiate de un electron liber clasic. Având în vedere relația (2.6.1), pentru intensitatea radiației împrăştiate coerent de electronii unui atom, avem,

$$I_{coer} = I_e |f|^2. \qquad (2.6.9)$$

În raționamentele făcute până acum, şi care au condus la definirea factorului atomic, s-a considerat că cei Z electroni atomici se comportă în actul de împrăştiere ca nişte electroni liberi, supuşi legilor fizicii clasice. Această ipoteză simplificatoare poate fi înlăturată şi, utilizând metode aproximative ale mecanicii cuantice se poate ajunge la o expresie mai precisă a factorului atomic.

Din cele arătate până în prezent rezultă că amplitudinea undei împrăştiate coerent de către un atom poate fi exprimată ca produsul dintre factorul atomic şi amplitudinea undei împrăştiate de un electron clasic liber. Dacă celula elementară a structurii cristaline este formată din doi sau mai mulți atomi, atunci amplitudinea undei împrăştiate coerent va fi dată de relația,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{s} f_j e^{-i\vec{\tau}_j \cdot (\vec{k}' - \vec{k})}, \qquad (2.6.10)$$

unde $\vec{\tau}_j$ reprezintă vectorul de poziție al atomului j din celula elementară, care conține s atomi. Vectorii de poziție $\vec{\tau}_j$ se pot scrie sub forma,

$$\vec{\tau}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}, \qquad (2.6.11)$$

unde x_j, y_j şi z_j nu sunt numere întregi. Ținând cont de faptul că,

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \qquad (2.6.12)$$

este un vector al rețelei reciproce, relația (2.6.10) se poate scrie sub forma,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{s} f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \qquad (2.6.13$$

Mărimea, definită prin relațiile (2.6.10) sau (2.6.13) poartă denumirea de ***factor de structură***. Valorile pe care le poate lua factorul de structură depind atât de factorii atomici ai atomilor ce formează modelul de bază, cât şi de aşezarea relativă a atomilor. Pentru a ilustra această afirmație să considerăm câteva cazuri simple.

- ***Rețeaua cubică simplă***. Celula elementară, în acest caz, conține un singur atom cu coordonatele,

$$x_1 = y_1 = z_1 = 0,$$

Astfel că,

$$F(hkl) = f_1 \neq 0$$

pentru oricare din planele cristaline (hkl).

- ***Rețeaua cubică cu volum centrat.*** Celula elementară conține doi atomi cu coordonatele (fig.2.14a),

j	x_j	y_j	z_j
1	0	0	0
2	1/2	1/2	1/2

În acest caz avem, $f_1 = f_2 = f$, iar,

$$F(hkl) = f\{1 + \exp[-\pi i(h + k + l)]\}. \qquad (2.6.14)$$

Dacă k+k+l este un număr impar, atunci F(hkl)=0, iar dacă h+k+l este un număr par, atunci F(hkl)=2f.

- ***Rețeaua cubică cu fețe centrate şi atomi identici***. Celula elementară conține patru atomi (fig.2.14b) identici, care au coordonatele,

J	x_j	y_j	z_j
1	0	0	0
2	1/2	1/2	0
3	1/2	0	1/2
4	0	1/2	1/2

Astfel, factorul de structură va fi dat de expresia,

$$F(hkl) = f\{1 + e^{-\pi i(k+l)} + e^{-\pi i(l+h)} + e^{-\pi i(k+h)}\}. \qquad (2.6.15)$$

Dacă toți h, k şi l sunt pari sau impari, atunci $F(hkl) = 4f \neq 0$. În cazul când numai unul din indici este par, atunci F(hkl)=0 şi nu avem reflexii de pe planele respective.

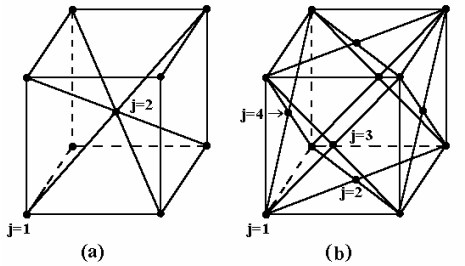


Fig.2.14. Celula elementară cubică cu volum centrat (a) şi celula elementară cubică cu fețe centrate (b).

- ***Rețeaua cubică cu volum centrat şi atomi diferiți.*** Să considerăm, de exemplu, cristalul de CsCl. Dacă atomul de Cs se află în originea celulei elementare, iar atomul de Cl în centrul celulei elementare, atunci coordonatele celor doi atomi vor fi,

j	x_j	y_j	z_j
1	0	0	0
2	1/2	1/2	1/2

iar factorii de formă atomici vor fi f_1 şi f_2. Astfel, factorul de structură (2.6.15) va avea expresia,

$$F(hkl) = f_1 + f_2 \exp[-\pi i(h + k + l)],$$

de unde rezultă că pentru $h + k + l = par$, avem $F(hkl) = f_1 + f_2$, iar pentru $h + k + l = impar$, avem $F(hkl) = f_1 - f_2$, astfel că $F(hkl) \neq 0$, dar unele plane dau linii intense, iar altele mai slabe.

2.7. FACTORUL DE TEMPERATURĂ.

În paragrafele precedente, corpul cristalin a fost considerat ca fiind o structură perfect ordonată, ce rezultă din translatarea pe trei direcții necoplanare, cu perioadele a, b şi c, a unui model de bază construit din unul sau mai mulți atomi. Agitația termică, prezentă la orice temperatură şi în orice corp cristalin, impune o corectare a modelului utilizat pentru rețeaua cristalină. Datorită agitației termice atomii se deplasează în permanență în jurul pozițiilor de echilibru. Aceste deplasări sunt de ordinul de mărime al distanțelor interatomice. Atât variațiile în timp în jurul pozițiilor de echilibru cât şi

distribuția lor în volumul cristalului, la un moment dat, nu sunt corelate în nici un fel. Astfel, pentru cristalul considerat, este de aşteptat ca agitația termică să producă o modificare a imaginii de difracție. Această modificare se va concretiza într-o diminuare a intensității maximelor de difracție şi într-o creştere a intensității radiației împrăştiate incoerent. În expresiile intensităților, obținute în paragrafele precedente pentru maximele de difracție, trebuie introdus un factor care să reprezinte contribuția agitației termice. Acest factor poartă denumirea de ***factorul de temperatură***. Pentru a găsi expresia factorului de temperatură vom presupune că poziția instantanee a atomului care oscilează este descrisă de vectorul de poziție,

$$\vec{\rho}(t) = \vec{\rho}_o + \vec{u}(t), \tag{2.7.1}$$

unde $\vec{\rho}_o$ este poziția de echilibru, iar $\vec{u}(t)$ este amplitudinea oscilațiilor, considerată a fi mică. Dacă atomii oscilează independent, atunci, pentru amplitudinea undei difractate, putem scrie,

$$\left\langle \vec{A} \right\rangle = \vec{A}_o \left\langle \exp(-i\vec{u}\cdot\vec{g}) \right\rangle, \tag{2.7.2}$$

unde $\vec{g}$ (vector al rețelei reciproce) reprezintă variația vectorului de undă datorită difracției, iar $\langle\cdots\rangle$ înseamnă medierea cu ajutorul statisticii Boltzmann. Existența factorului $\vec{A}_o$ în (2.7.2) ne asigură că toate liniile de difracție vor fi înguste, iar factorul eponențial $(<\exp(-i\vec{u}\cdot\vec{g})>)$, reduce intensitatea lor. Deoarece $\vec{u}(t)$ este mic, putem dezvolta în serie factorul exponențial din (2.7.2),

$$<\exp(-i\vec{u}\cdot\vec{g})> = 1 - i<\vec{u}\cdot\vec{g}> - \frac{1}{2}\cdot<\vec{u}\cdot\vec{g}>^2 + ..., \tag{2.7.3}$$

Cum $<\vec{u}\cdot\vec{g}> = 0$, deoarece $\vec{u}$ reprezintă o mişcare termică dezordonată şi necorelată cu direcția lui $\vec{g}$, rezultă că,

$$<\exp(-i\vec{u}\cdot\vec{g})> = 1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}\cdot<u^2>\cdot g^2 + ..., \tag{2.7.4}$$

Factorul $\frac{1}{3}$ apare ca rezultat al medierii geometrice pe cele trei dimensiuni, deoarece este implicată numai componenta lui $\vec{u}$ de-a lungul lui $\vec{g}$. Este util să observăm că funcția,

$$\exp\left[-\frac{1}{6}\cdot<u^2>\cdot g^2\right] = 1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}\cdot<u^2>\cdot g^2 + ..., \tag{2.7.5}$$

are aceeaşi dezvoltare în serie ca şi funcția (2.7.3) sau (2.7.4). Se poate arăta că, pentru un oscilator armonic, toți termenii din seriile (2.7.3) şi (2.7.5) sunt identici. Intensitatea liniilor de difracție, în acest caz, va fi dată de relația,

$$I = \left\langle \left| A^2 \right| \right\rangle,$$

sau, dacă ținem cont de (2.7.2) şi (2.7.5), vom avea,

$$I = I_o \cdot \exp\left[-\frac{1}{6} <u^2> g^2 \right],$$

unde I_o este intensitatea radiațiilor difractate de rețeaua cristalină rigidă, tratată anterior. Factorul exponențial este cunoscut sub denumirea de ***factorul Debye-Waller.*** În relațiile de mai sus $<u^2>$ este media pătratică a deplasării unui atom. Energia potențială medie a unui oscilator armonic tridimensional clasic este $\frac{3}{2}k_0T$ (aici k_0 este constanta lui Boltzmann) şi deci putem scrie,

$$<U> = \frac{1}{2}\gamma <u^2> = \frac{1}{2}M\omega^2 <u^2> = \frac{3}{2}k_0T, \qquad (2.7.7)$$

unde γ este constanta cvasielastică, M este masa unui atom, iar ω este frecvența oscilatorului. Din (2.7.7) obținem,

$$<u^2> = \frac{3k_0T}{M\omega^2},$$

şi introducând această valoare în (2.7.6), pentru intensitatea radiației difractate, obținem,

$$I(hkl) = I_o \exp\left[-\frac{k_0Tg^2}{2M\omega^2} \right], \qquad (2.7.8)$$

unde h, k şi l sunt componentele vectorului $\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$. Acest rezultat este clasic şi constituie o bună aproximație la temperaturi înalte. Pentru oscilatorii cuantici, mărimea $< u^2 >$ nu se anulează nici la T=0. Astfel, la temperaturi joase vor contribui, în principal, aşa numitele vibrații de zero ale rețelei cristaline, care au energia $\frac{3}{2}\hbar\omega$. Aceasta este energia unui oscilator armonic cuantic, tridimensional, în starea fundamentală, raportată la energia de repaus a aceluiaşi oscilator, dar clasic. Deoarece jumătate din energia unui oscilator o reprezintă energia potențială, relația (2.7.7) ne va da pentru energia potențială medie a stării fundamentale,

$$<U> = \frac{1}{2}M\omega^2 <u^2> = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar\omega,$$

sau,

$$<u^2> = \frac{3\hbar}{2M\omega}\cdot$$

Introducând (2.7.10) în (2.7.6), rezultă că intensitatea radiațiilor difractate nu depinde de temperatură, adică,

$$I = I_o \cdot \exp\left[-\frac{\hbar g^2}{2M\omega}\right].$$

CAPITOLUL III

ELEMENTE DE CRISTALOCHIMIE. LEGĂTURI CHIMICE

3.1. FAZA CONDENSATĂ CA ANSAMBLU DE ATOMI.

Dezvoltarea teoriei benzilor energetice a solidului a adus o contribuție importantă la înțelegerea proprietăților fizice ale semiconductorilor cristalini. Această teorie este un rezultat direct al aplicării aparatului mecanicii cuantice la un sistem fizic, format din atomi (sau grupuri de atomi), care sunt ordonați în spațiu şi au proprietăți de simetrie bine definite. Prin urmare, la baza teoriei clasice a solidului stă ideea că ordinea la distanță joacă un rol determinant. Cu toate acestea, descoperirea semiconductorilor lichizi şi amorfi a demonstrat convingător că proprietățile semiconductoare ale unei substanțe sunt determinate, în primul rând, de natura legăturilor chimice ale fiecărui atom cu vecinii cei mai apropiați. Astfel, proprietățile fizice ale unei substanțe sunt determinate, în mod prioritar, de ordinea în apropiere, care este stabilită prin natura legăturilor chimice.

Faza condensată a materiei se caracterizează prin aceea că fiecare atom interacționează cu vecinii de ordinul întâi, care se află la distanțe bine determinate. El interacționează şi cu vecinii de ordinul doi, trei, etc., fie direct, fie prin intermediul vecinilor de ordin inferior. De aici rezultă ideea importantă că formarea fazei solide este un rezultat al interacțiunii colective a atomilor.

O serie de noțiuni ca legătura chimică, valența, potențialul de ionizare şi afinitatea electronică au o importanță deosebită în înțelegerea formării structurilor cristaline. În cristal, însă, trebuie luată în considerație interacțiunea întregului ansamblu de particule. Să luăm, de exemplu, cristalul simplu de NaCl. Dacă scriem formula lui (în acord cu valențele atomilor constituenți şi ionii de Na^+ şi respectiv, Cl^-) ca Na^+Cl^-, noi obținem moleculele de Na^+Cl^- din care s-ar părea că trebuie să fie constituit cristalul. În realitate, în structura NaCl, cât şi în majoritatea cristalelor ionice, covalente sau metalice nu există nici un fel de molecule, iar formula NaCl se realizează sub forma unei împachetări a atomilor cu un înalt grad de simetrie în care fiecare atom de un anumit tip este înconjurat de alți 6 vecini de ordinul întâi de un alt tip, 12 vecini de ordinul doi, de acelaşi tip, etc. Pe de altă parte, într-o serie de cristale, există molecule sau grupări stabile de atomi, care îşi păstrează particularitățile. Astfel de situații presupun existența unor forțe mai slabe, care să asigure legarea acestor grupări de atomi în structuri cristaline. Între aceste două situații limită există o multitudine de situații intermediare.

Calcularea şi prevederea unui anumit tip de structură cristalină constituie probleme destul de complexe. Cu toate acestea, utilizând rezultatele din chimie cu privire la interacțiunile dintre orbitalii atomici cât şi cele din mecanica cuantică asupra naturii interacțiunilor dintre atomi şi nu în ultimul rând, rezultatele obținute din analiza structurală, pot fi formulate o serie de legi care guvernează formarea structurilor cristaline. Unele din aceste legi sunt fundamentate teoretic riguros şi sunt exprimate prin relații cantitative, iar altele au un caracter semiempiric sau calitativ.

Rezolvarea acestui complex de probleme experimentale şi teoretice, care formează obiectul cristalochimiei, ne permite descifrarea şi explicarea particularităților structurilor cristaline cât şi calcularea şi prevederea unor proprietăți fizice. În acest capitol vom prezenta principiile generale care stau la baza formării legăturilor chimice cât şi realizarea lor în structurile cristaline. După ce vom analiza tipurile fundamentale de legături chimice în starea condensată a materiei vom puncta principalele particularități ale legăturilor chimice în cristalele semiconductoare.

Legătura chimică dintre atomi în molecule şi în cristale se realizează pe seama electronilor periferici. De aceea, cu toate că atomii în cristal se deosebesc mai mult sau mai puțin de atomii liberi, aceste deosebiri le găsim numai în structura orbitelor periferice. Interacțiunea orbitelor periferice şi modificarea structurii lor, redistribuirea electronilor de la un atom la altul sau în "gazul electronic" al cristalului sunt câteva din posibilitățile pe baza cărora se poate realiza o descriere aproximativă a atomilor şi electronilor, care formează un tip sau altul de structură cristalină.

Chiar şi în cazul legăturii ionice simple, când ionii cu sarcini electrice de semne opuse se atrag, trebuie mai întâi explicat din ce motive pentru un anumit tip de atomi este mai avantajos să cedeze un electron şi să devină cation, iar pentru un alt tip de atomi este mai avantajos să primească un electron şi să devină anion. Mai departe se pune problema realizării echilibrului dintre forțele de atracție şi forțele de respingere.

Stabilitatea orbitelor interne ale atomilor sau stabilitatea relativă a orbitelor periferice cât şi tendința de formare a unor stări stabile prin realizarea de legături chimice în molecule şi cristale constituie punctele de plecare cu care cristalochimia începe analiza posibilităților de aranjare spațială a atomilor. Din aceste motive, la început, să ne reamintim câteva noțiuni legate de structura atomilor.

3.2. STRUCTURA ATOMILOR ŞI SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR.

3.2.1. ATOMUL DE HIDROGEN.

Electronii din atomul cu numărul de sarcină Z se află în câmpul coulombian cu simetrie sferică, creat de sarcina +Ze a nucleului şi interacționează unii cu alții datorită forțelor electrostatice. Stările staționare ale electronilor în atom sunt descrise cu ajutorul ecuației lui Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

şi satisfac principiul lui Pauli. Funcția de undă, $\Psi(x,y,z)$, obținută din rezolvarea ecuației lui Schrödinger este, în general, complexă, iar pătratul modulului $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronii în vecinătatea punctului $\vec{r}(x,y,z)$, adică densitatea de sarcină electronică a atomului.

În cazul atomului de hidrogen Z=1, iar potențialul de interacțiune este,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r},$$

astfel că ecuația Schrödinger va avea forma,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_o}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}\right)\Psi(r,\theta,\varphi) + E\Psi(r,\theta,\varphi) = 0, \tag{3.2.1}$$

cu soluțiile,

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)\cdot Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)\cdot\Theta_{\ell m}(\theta)\cdot\Phi_m(\varphi), \tag{3.2.2}$$

care sunt caracterizate de numerele cuantice n (numărul cuantic principal), l (numărul cuantic orbital) şi m (numărul cuantic magnetic). Valorile proprii ale energiei sunt date de expresia,

$$E_n = -\frac{m_o e^4 Z}{2\hbar^2(4\pi\varepsilon_o)^2}\cdot\frac{1}{n^2}. \tag{3.2.3}$$

Funcțiile de undă ale electronului în atomul de hidrogen sau ale electronilor din atomul cu mai mulți electroni, prin analogie cu orbitele Bohr, se numesc ***orbitali atomici*** (OA). Rezultatele obținute în cazul atomului simplu de hidrogen ne permit nu numai o descriere calitativă a celorlalți atomi ci şi o punte de legătură spre înțelegerea caracterului de benzi a spectrului energetic al electronilor în cristale. Celor trei grade de libertate ale electronului le corespund trei numere cuantice, care pot avea valori în limitele:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{numarul cuantic principal} & n = 1,2,3,... \\ \text{numarul cuantic orbital} & \ell = 0,1,2,3,...,(n-1) \\ \text{numarul cuantic magnetic} & m = 0,\pm1,\pm2,...,\pm\ell \end{array}\right\}. \tag{3.2.4}$$

Pentru o anumită valoare a numărului cuantic principal n sunt posibile n^2 funcții de undă pentru care energia (3.2.3) este aceeaşi. La un nivel n de energie degenerarea este de gradul n^2. Funcția de undă $\Psi_{n\ell m}$ constă dintr-o parte radială,

$$R_{n\ell} = \frac{-2}{n^2}\cdot\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left[\frac{(n-\ell-1)!}{[(n+1)!]^3}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot e^{\frac{\zeta}{2}}\cdot\zeta^{\ell}\cdot L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\zeta), \tag{3.2.5}$$

unde cu $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\zeta)$ s-au notat polinoamele Laguerre asociate,

$$L_{n+\ell}^{2n+1}(\zeta) = -\frac{(n+1)!}{(n-\ell-1)!}\cdot e^{\zeta}\cdot\zeta^{-(2\ell+1)}\cdot\frac{d^{n-\ell-1}}{d\zeta^{n-\ell-1}}(e^{-\zeta}\cdot\zeta^{n+1}), \qquad (3.2.6)$$

şi o parte unghiulară,

$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot e^{im\varphi}\cdot P_{\ell}^{m}(\cos\theta), \qquad (3.2.7)$$

unde polinoamele Legendre asociate,

$$P_{\ell}^{m}(\cos\theta) = (\sin\theta)^{|m|}\cdot\frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell}\cdot\ell!}\cdot\frac{d^{\ell+|m|}}{(d\cos\theta)^{\ell+|m|}}\cdot(1-\cos^2\theta). \qquad (3.2.8)$$

În relațiile de mai sus s-a utilizat notația,

$$\zeta = (2Zr/na_B),$$

unde raza primei orbite Bohr a atomului de hidrogen este,

$$a_B = 4\pi\varepsilon_o(\hbar^2/m_o e^2) = 0{,}529\cdot10^{-10}\,m.$$

Pentru câteva valori ale numerelor cuantice n, ℓ şi m, în Tabelul 3.1, sunt date funcțiile $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ şi $R_{n\ell}(\theta,\varphi)$, unde s-au făcut notațiile,

$$\sigma = (Zr/a_B) \quad \text{şi} \quad A = (Z/a_B)^{\frac{3}{2}}.$$

Funcțiile de undă proprii, $\Psi_{n\ell m} = Y_{\ell m}\cdot R_{n\ell}$, constituie echivalentul din mecanica cuantică pentru orbitele clasice ale electronului din atomul de hidrogen (Z=1). Din aceste motive funcțiile $\Psi_{n\ell m}$ se mai numesc şi orbitali care, pentru a fi deosebiți de orbitalii asociați moleculelor, sunt numiți ***orbitali atomici*** (OA). Legătura dintre orbitalii atomici şi traiectoriile electronilor decurge din analiza distribuției sarcinii electronice în jurul nucleului atomic. Aşa cum s-a subliniat, expresia $\Psi_{n\ell m}\cdot\Psi_{n\ell m}^{*}d\tau$ reprezintă probabilitatea ca electronul să se găsească în elementul de volum,

$$d\tau = r^2\sin\theta dr d\theta d\varphi.$$

Atribuind electronului o distribuție de sarcină spațială să determinăm mai întâi probabilitatea ca electronul să se afle la o distanță cuprinsă între r şi $r+dr$ față de nucleu, indiferent de unghiurile

θ şi φ. În acest caz se integrează expresia $\Psi_{n\ell m} \cdot \Psi^*_{n\ell m} d\tau$ în raport cu unghiurile θ şi φ şi se obține,

Tabelul 3.1

n	ℓ	m	$Y_{\ell m}$	$R_{n,\ell}$	Starea
1	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$2Ae^{-\sigma}$	1s
	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{A}{\sqrt{2}} \cdot \left(1-\frac{\sigma}{2}\right) \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}}$	2s
2	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos\theta$	$\frac{A}{2\sqrt{6}} \cdot \sigma \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}}$	2p
		± 1	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$		
3	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{2A}{\sqrt{27}} \cdot \left(1-\frac{2\sigma}{3}+\frac{2\sigma^2}{27}\right) \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}}$	3s
	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos\theta$	$\frac{8A}{27\sqrt{6}} \cdot \left(1-\frac{\sigma}{6}\right) \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}}$	3p
		± 1	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$		
	2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\cos^2\theta - 1\right)$	$\frac{4A}{81\sqrt{30}} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}}$	3d
		± 1	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot$		
		± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\pm i\varphi}$		

$$D_{n\ell}(r)dr = 4\pi e r^2 R^2_{n\ell}(r)dr\,,$$

sau,

$$D_{n\ell}(r) = 4\pi e r^2 R^2_{n\ell}(r)\,,$$

unde $D_{n\ell}(r)$ reprezintă densitatea de sarcină radială. De exemplu, pentru stările 1s, 2s, şi 2p, densităţile radiale de sarcină vor fi date de expresiile ,

$$\left.\begin{aligned} D_{10} &= \left(\frac{4\pi e}{a_B}\right)\cdot 4\cdot\left(\frac{r}{a_B}\right)^2\cdot e^{-\left(\frac{2r}{a_B}\right)},\\ D_{20} &= \left(\frac{4\pi e}{a_B}\right)\cdot\frac{1}{8}\cdot\left(\frac{r}{a_B}\right)^2\cdot\left(2-\frac{r}{a_B}\right)e^{-\left(\frac{r}{a_B}\right)}\\ D_{21} &= \left(\frac{4\pi e}{a_B}\right)\cdot\frac{1}{24}\cdot\left(\frac{r}{a_B}\right)^4\cdot e^{-\left(\frac{r}{a_B}\right)} \end{aligned}\right\}. \qquad (3.2.10)$$

În figura 3.1 este reprezentată densitatea radială a "norului electronic" (exprimată în unităţi

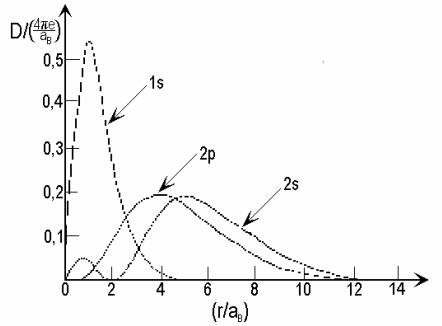


Fig.3.1. Reprezentarea grafică a funcţiilor radiale de distribuţie a sarcinii electronice (3.2.10) pentru stările 1s, 2s şi 2p.

$4\pi e/a_B$) în funcţie de distanţa r (exprimată în unităţi a_B). Din figura 3.1 se poate observa că pentru stările 1s şi 2p curbele prezintă un singur maxim la distanţa a_B şi respectiv, $4a_B$. Acest rezultat reflectă, într-o anumită formă, legătura dintre teoria cuantică clasică şi mecanica cuantică. Orbitalii atomici au o importanţă deosebită în studiul legăturilor chimice. După cum $\ell = 0,1,2,3,...$, vom deosebi orbitali s, p, d, f,.... Pentru o valoare dată a numărului cuantic, n, există un singur orbital s cu funcţiile de undă $\Psi_{1s}, \Psi_{2s},...$ şi cum ele nu depind de unghiurile θ şi φ, rezultă că atât orbitalii s cât şi densităţile radiale de sarcină corespunzătoare au simetrie sferică (Fig.3.2a). Aşa cum rezultă din tabelul 3.1, orbitalii Ψ_{1s} şi Ψ_{2s} au expresiile,

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{r}{a_B}}, \tag{3.2.11}$$

şi respectiv,

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \cdot \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_B}\right) \cdot e^{-\frac{r}{a_B}}, \tag{3.2.12}$$

Orbitalul Ψ_{1s} este întotdeauna pozitiv în timp ce orbitalul Ψ_{2s} poate fi şi negativ. Se spune că Ψ_{2s} are un nod reprezentat prin sfera pe care orbitalul se anulează $(r = 2a_B / Z)$. În

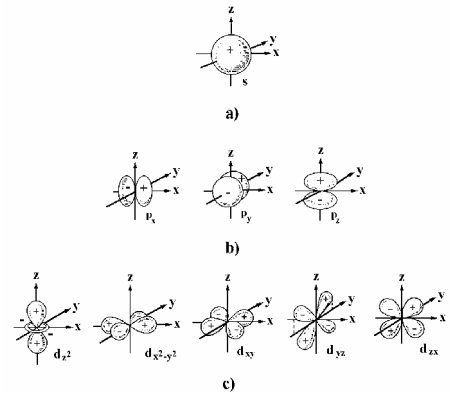


Fig.3.2. Câteva tipuri de orbitali atomici.

interiorul sferei este pozitiv, iar în afara sferei este negativ. În general, ns are (n-1) noduri radiale (sfere nodale). Când n creşte, orbitalii devin tot mai difuzi. Dacă $n = 2$ si $\ell = 1$, rezultă trei orbitali p, după cum m ia valorile +1, 0, sau -1, şi sunt notaţi cu p_+, p_o, p_- . Aşa cum se poate observa din Tabelul 3.1, din cauza factorului imaginar nu se poate preciza distribuţia spaţială a norului electronic. Totuşi se pot obţine combinaţii lineare reale de forma,

$$p_x = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (p_{+1} + p_{-1}) = \left(\frac{1}{32p}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z}{a_B} \cdot r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi \approx x,$$

$$p_y = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (p_{+1} - p_{-1}) = \left(\frac{1}{32p}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z}{a_B} \cdot r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi \approx y, \tag{3.2.13}$$

$$p_z = p_o = \left(\frac{1}{32p}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z}{a_B} \cdot r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \cdot \cos\theta \approx z.$$

Cum toate funcțiile de undă (3.2.13), cu acelaşi număr cuantic ℓ, sunt degenerate, rezultă că şi în combinațiile lor lineare se va păstra degenerarea energetică. Din forma funcțiilor de undă rezultă că stările p se caracterizează prin simetrie axială. Astfel, orbitalii p sunt complet echivalenți şi linear independenți. Ei diferă numai prin orientare. Orbitalul p_z, pentru un r dat, are o valoare maximă absolută când $\theta = 0$ sau $\theta = \pi$, pozitivă în primul caz şi negativă în al doilea caz. Valorile pentru $\theta = 0$ şi $\theta = \pi$ cad pe axa OZ.

Pentru $\theta = \pi/2$ şi $\theta = 3\pi/2$, orbitalul se anulează. Planul XOY (Z=0) este o suprafață nodală pentru p_z. Orbitalul p_z nu depinde de unghiul φ şi valoarea sa îşi schimbă semnul când θ trece în $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$.

Unui punct dat, definit prin r şi θ, îi corespunde un punct simetric în raport cu planul XOY. Deci orbitalul p_z este antisimetric în raport cu acest plan. Orbitalii p_x şi p_y au forme asemănătoare (Fig.3.2b). Pentru p_x, planul YOZ (x = 0) este o suprafață nodală, iar pentru p_y, planul XOZ (y = 0) este suprafața nodală. Pe orbitalii din figura 3.2b sunt marcate regiunile în care funcțiile Ψ sunt pozitive ori negative. Lui n=3 îi corespund 9 orbitali din care unul s, trei p şi cinci d. Orbitalii d se obțin când $\ell = 2$, iar $m = 0, \pm 1, \pm 2$ şi se notează cu d_{+2}, d_{+1}, d_o, d_{-1} si d_{-2}. Utilizând funcțiile de undă din Tabelul 3.1 se pot obține uşor combinațiile lineare reale,

$$
\begin{aligned}
d_{z^2} &= d_o = \frac{A}{81\sqrt{\pi}} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}} \cdot \left(3\cos^2\theta - 1\right), \\
d_{xz} &= \frac{d_{+1} + d_{-1}}{\sqrt{2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \cos\varphi, \\
d_{xz} &= \frac{d_{+1} - d_{-1}}{\sqrt{2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin\varphi, \qquad (3.2.14) \\
d_{x^2-y^2} &= \frac{d_{+2} + d_{-2}}{\sqrt{2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}} \cdot \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi, \\
d_{xy} &= \frac{d_{+2} - d_{-2}}{\sqrt{2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-\frac{\sigma}{3}} \cdot \sin^2\theta \cdot \sin 2\varphi.
\end{aligned}
$$

unde s-au utilizat din nou notațiile $\sigma = (Zr/a_B)$ şi $A = (Z/a_B)^{\frac{3}{2}}$. Orbitalii (3.2.14) sunt reprezentați în figura 3.2c, unde se poate observa că sunt formați din câte patru regiuni, ale căror semne alternează. Vom trece peste orbitalii f, g,..., care au o structură complicată şi sunt mai rar

utilizați.

3.2.2. ATOMUL CU MAI MULȚI ELECTRONI.

Problema determinării nivelelor energetice ale electronilor în atomul cu mai mulți electroni se complică foarte mult datorită efectului de ecranare a nucleului de către păturile electronice interne ale atomului cât şi datorită interacțiunii dintre electroni. În aceste condiții ecuația lui Schrödinger pentru atomul cu mai mulți electroni nu se mai poate rezolva riguros şi se apelează la metode aproximative. Pentru atomii uşori se utilizează, de regulă, metoda Hartee-Fock în timp ce pentru atomii grei se obțin rezultate mai bune prin metoda Thomas-Fermi.

Pentru o descriere calitativă a nivelelor energetice într-un atom cu mai mulți electroni putem analiza atomul ca un sistem cvasicentral. Într-adevăr, sarcina pozitivă a nucleului +Ze este concentrată într-un volum mic cu diametrul de ordinul a 10^{-13} cm iar sarcina negativă a electronilor, $(-Ze)$, este "difuzată" (cu o densitate mică) într-un volum mult mai mare, cu diametrul de ordinul a 10^{-8} cm. Din aceste motive energia potențială a electronilor este determinată, în principal(~70%), de interacțiunea lor cu nucleul. La fel ca şi în cazul atomului de hidrogen cu un singur electron, stările electronilor sunt caracterizate de trei numere cuantice n, ℓ şi m, care au aceeaşi semnificație.

Dispunerea electronilor în atomi trebuie să reflecte proprietățile periodice ale acestora. La periodicitatea proprietăților fizico-chimice se impune o alternare periodică în gruparea electronilor din învelişul electronic al atomilor. Pentru a înțelege legea periodicității suntem conduşi la ideea că electronii din învelişul electronic al atomilor sunt aşezați în straturi, electronii care au acelaşi număr cuantic principal formând un ***strat***. La valorile succesive ale numărului cuantic principal n corespund straturi ale căror denumiri sunt legate de terminologia utilizată în spectroscopia razelor X:

n	1	2	3	4	5
Stratul	K	L	M	N	O

Electronii cu aceeaşi valoare a numărului cuantic ℓ constituie o grupă. Când este completată, grupa conține $2(2\ell+1)$ electroni echivalenți. Un strat complet conține $2n^2$ electroni. Dacă periodicitatea elementelor s-ar oglindi riguros în formarea de straturi electronice complete, atunci, la fiecare valoare a numărului cuantic n, ar corespunde câte o perioadă, deoarece prin trecerea de la un element la altul numărul electronilor (şi numărul de ordine) creşte cu o unitate. Astfel, după cum rezultă din ultima coloană a tabelului 3.2, primele patru perioade din clasificarea periodică ar trebui să aibă 2, 8, 18 şi respectiv 32 electroni. În realitate găsim că primele patru perioade sunt formate din 2, 8, 8 şi respectiv, 18 elemente. Astfel, numai primele două perioade coincid cu formarea de straturi electronice complete.

Prima perioadă, pentru care n = 1, începe cu hidrogenul şi sfârşeşte cu heliul. Cum n = 1 şi $\ell=0$, atomul de hidrogen se găseşte în starea 1s, iar cel de heliu în starea $1s^2$, exponentul 2 indicând numărul de electroni s. Odată cu heliul stratul K este completat.

Perioada a doua începe cu litiul, odată cu stratul L şi se încheie cu elementul neon. Structurii electronice a elementelor din această perioadă îi revin stările: $Li(1s^2 2s)$, $Be(1s^2 2s^2)$, $B(1s^2 2s^2 p)$, $C(1s^2 2s^2 p^2)$, $N(1s^2 2s^2 p^3)$, $O(1s^2 2s^2 p^4)$, $F(1s^2 2s^2 p^5)$, $Ne(1s^2 2s^2 p^6)$. La

neon stratul L, format din grupele s^2 şi p^6, este complet.

Tabelul 3.2

n	$\ell = 0$	1	2	3	4	Numărul $2n^2$
1	**2**					**2**
2	**2**	**6**				**8**
3	**2**	**6**	**10**			**18**
4	**2**	**6**	**10**	**14**		**32**
5	**2**	**6**	**10**	**14**	**18**	**50**

Completarea straturilor electronice următoare este mai complicată. Ca şi mai înainte, electronii tind să ocupe stări cu energie minimă. La atomii cu mulți electroni, energia nu depinde însă numai de numărul cuantic principal n ci şi de ℓ, ceea ce determină o anumită ordine în completarea grupelor. Pentru un număr cuantic n dat, energia este cu atât mai mică cu cât ℓ este mai mic. De aceea întâlnim cazuri când înainte de a trece la completarea unui strat prin ocuparea unei grupe cu ℓ mare, electronii încep aşezarea într-un nou strat cu număr cuantic n mare dar într-o grupă cu număr cuantic ℓ mai mic.

A treia perioadă din sistemul periodic al elementelor începe cu Na şi cu formarea stratului M. Structurile electronice ale elementelor din această perioadă sunt: $Na(1s^2 2s^2 p^6 3s^1)$, $Mg(1s^2 2s^2 p^6 3s^2)$, etc. Ultimul electron (al 11-lea) din învelişul electronic al sodiului se află în starea 3s, ceea ce concordă atât cu datele spectroscopice cât şi cu proprietățile sale chimice. Sodiul este un metal alcalin asemănător cu litiul. În continuare, completarea stratului M decurge normal până la argon, inclusiv. În învelişul său electronic $Ar(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6)$, format din 18 electroni, stratul exterior este identic cu stratul exterior al neonului. De aici rezultă şi proprietățile de gaz inert ale argonului, asemănătoare cu cele ale neonului.

Cu electronul următor (al 19-lea), care revine potasiului, ne-am aştepta să înceapă construirea grupei 3d. În realitate, cu acest electron începe formarea stratului cu n = 4, iar învelişul electronic al potasiului devine $K(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 4s^1)$. Energia electronului 4s este mai mică decât a unui electron 3d. Perioada a treia din sistemul periodic al elementelor urmează deci să se restrângă tot la 8 elemente ca şi perioada precedentă şi să sfârşească cu argonul. Cu potasiul începe ***a patra perioadă*** şi deci formarea stratului electronic N. Electronul exterior 4s, din învelişul electronic, conferă potasiului proprietăți fizice şi chimice asemănătoare proprietăților litiului şi sodiului. Potasiul este un metal alcalin. Calciul completează grupa $4s^2$. Odată cu scandiul începe completarea grupei d. Energiile electronilor 4s şi 3d sunt apropiate, ceea ce facilitează concurența între cele două stări. La zinc, grupa $3d^{10}$ este completă şi, odată cu galiul, începe formarea grupei $4p^6$. Completarea grupei $4p^6$ se încheie la cripton, element cu care se termină şi a patra perioadă, formată din 18 elemente. Elementele care se află între Ga şi Kr sunt asemănătoare cu cele cuprinse între B şi Ne. Formarea stratului O (n = 5) începe cu rubidiul, iar constituirea grupei 4d urmează să se reia după completarea grupei 5s. Din nou are loc o concurență între stările 4d şi 5s. Trebuie observat că, la majoritatea elementelor pentru care se completează grupa 4d, în grupa 5s se află un singur electron. În acest caz energia electronilor 4d este inferioară energiei 5s. A cincea perioadă are tot 18

elemente şi se încheie cu xenonul în care ultimul strat este format din subgrupele s^2p^6 ca şi la cripton, argon şi neon.

Începând cu cesiul are loc formarea stratului P (n = 6). Ca şi la celelalte metale alcaline electronul exterior 6s al cesiului se află în starea s. La elementele următoare distribuția electronilor pe grupe este şi mai complicată din cauza concurenței dintre stările 6s, 5d şi 4f. La bariu se

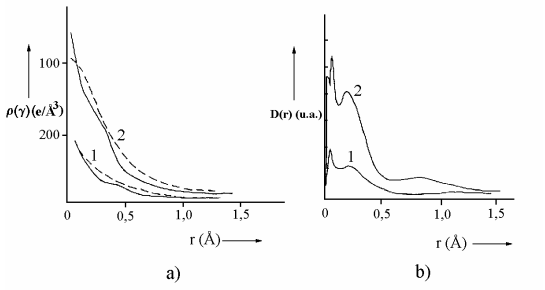


Fig.3.3. Densitatea de sarcină $\rho(r)$ a) şi distribuția radială a sarcinii electronice D(r) b) în cazul atomilor de magneziu (1) şi rubidiu (2): a-prin linii punctate sunt ilustrate modificările densității de sarcină $\rho(r)$, cauzate de oscilațiile termice ale rețelei; b-maximele sunt determinate de suprapunerea orbitalilor atomici.

completează grupa 6s, iar la lantan unul dintre electroni intră în subgrupa 5d.

Mai departe, începând cu ceriul are loc constituirea grupei 4f în timp ce grupele exterioare rămân aceleaşi. Cum proprietățile fizice şi chimice depind de electronii din aceste grupe rezultă că numai aşa se poate explica asemănarea pregnantă a celor 14 elemente, de la ceriu la lutețiu, denumite şi elemente ale pământurilor rare. Completarea grupei 5d se continuă de la hafniu la aur cu preferință pentru formarea grupei 5d. La aur observăm un singur electron s. De la taliu la radon se completează şi grupa 6p, astfel că, în ultimul strat al acestui element, găsim structura electronică s^2p^6, ca şi la celelalte gaze inerte. Radonul încheie a şasea perioadă din sistemul periodic al elementelor, formată din 32 elemente.

În continuare urmează elementul franciu cu care începe formarea stratului Q $(n = 7)$ prin electronul 7s. Are loc apoi concurența dintre stările 7s, 6d şi 5f, dar, spre deosebire de cazul precedent, tendința de completare a grupei 5f este mai puțin pronunțată. După actiniu începe o a doua grupă de elemente ale unor pământuri rare, caracterizate prin completarea grupei 5f, din care fac parte elementele Th, Pa, U şi elementele transuraniene (Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md). O privire de ansamblu asupra învelişului electronic al elementelor şi corelarea acestuia cu sistemul periodic al elementelor o putem realiza uşor dacă analizăm tabelul din Anexa 1. Tot în acest tabel sunt prezentate, pentru fiecare element, o serie de date experimentale (masa atomică, densitatea de masă, potențialul de ionizare al primului electron, afinitatea electronică şi temperatura de topire), care reflectă, într-o anumită măsură, periodicitatea proprietăților fizice şi care sunt utile în anumite situații practice.

Electronii din straturile exterioare incomplete ale atomilor, fiind slab legați, participă activ la transformările elementelor şi determină însuşirile lor fizice şi chimice. De aici rezultă că elementele

pentru care electronii exteriori au configurații asemănătoare şi proprietățile fizico-chimice ale acestora vor fi similare. Numărul electronilor exteriori condiționează în primul rând valența elementelor. Astfel, metalele alcaline au un singur electron în stratul incomplet exterior şi sunt monovalente. Elementele alcalino-pământoase au doi electroni în stratul exterior incomplet şi sunt bivalente. O stabilitate deosebită o găsim în cazul gazelor inerte ale căror straturi electronice exterioare au configurații de forma ns^2np^6, adică sunt completate cu electroni.

Densitatea globală de sarcină electronică în atom este o funcție care scade rapid odată cu creşterea distanței față de nucleu. Ea poate fi caracterizată prin funcția radială de distribuție (3.2.9), pentru fiecare strat de electroni, iar densitatea totală de sarcină se poate exprima prin suma,

$$D(r) = 4\pi e r^2 \sum_{n,\ell} R^2_{n\ell}(r). \qquad (3.2.15)$$

Structura în straturi a densității electronice de sarcină se poate observa numai pe graficul funcției radiale de distribuție, D(r), care se deosebeşte de densitatea electronică reală, $\rho(r)$, prin integrarea după unghiuri şi apariția factorului $4\pi r^2$. Maximele observate în funcția radială de distribuție (Fig.3.3b) sunt cauzate de suprapunerea orbitalilor atomici care au raze apropiate ca valoare. Funcția radială de distribuție a sarcinii electronice, D(r), scade rapid la distanțe mai mari față de nucleu şi, din aceste motive, distribuția electronilor în atom mai poate fi caracterizată şi prin raza medie pătratică,

$$\langle r_a \rangle = \sqrt{\overline{r^2}},$$

unde,

$$\overline{r^2} = \frac{1}{Ze}\int D(r)\cdot r^2 dr.$$

Odată cu creşterea numărului de electroni Z va creşte şi sarcina nucleului Ze spre care ei sunt atraşi. Prin urmare, odată cu creşterea numărului de electroni $\langle r_a \rangle$ scade. Conform teoriei statistice a atomului,

$$\langle r_a \rangle \approx \sqrt{Z}.$$

Fiecare strat de electroni se poate caracteriza printr-o rază care corespunde maximului funcției radiale (aşa numita rază orbitală). Pentru a caracteriza dimensiunile atomilor se consideră raza r_0 a orbitei electronice periferice a atomului. În Anexa 1 sunt prezentate atât orbitele electronice periferice cât şi razele orbitale r_0. Odată cu creşterea numărului de electroni dintr-un anumit strat, razele orbitale r_0 scad datorită creşterii interacțiunii coulombiene dintre electroni şi nucleu. La stratul următor de electroni raza r_0 creşte rapid ca apoi să scadă din nou odată cu creşterea lui Z. Astfel, dependența dintre r_0 şi Z este în forma de dinți de fierăstrău. Dependența razei medii pătratice a

atomului, $< r_a >$, în funcție de numărul atomic Z este similară cu cea dintre raza orbitală r_0 şi Z (Fig.3.4). Cunoaşterea structurii electronice a atomilor este foarte importantă pentru înțelegerea şi rezolvarea problemelor legate de fizica corpului solid. De exemplu, probleme ca natura legăturilor chimice, formarea unor compuşi semiconductori sau chiar comportarea impurităților în

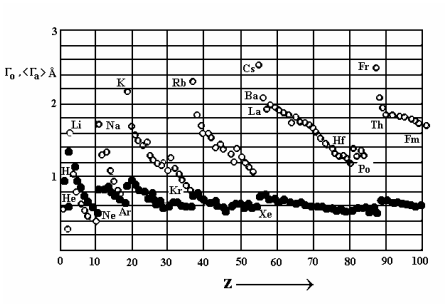


Fig.3.4. Dependența razei medii pătratice $< r_a >$ (cerculețe pline) şi a razei orbitale r_0 (cerculețe goale) în funcție de numărul atomic Z.

semiconductori nu pot fi înțelese şi rezolvate fără a face apel la structura electronică a atomilor. De fapt, structura electronică a atomilor care formează faza solidă este cea care determină, în ultimă instanță, atât tipul de structură cristalină cât şi proprietățile fizice.

3.3. NATURA FORȚELOR DE LEGĂTURĂ DINTRE ATOMI.

3.3.1. TIPURI DE LEGĂTURI CHIMICE.

Legătura chimică se manifestă în urma apropierii atomilor şi este determinată de interacțiunea dintre electronii aflați pe orbitele periferice. Dacă o astfel de legătură s-a realizat (în moleculă sau cristal), atunci energia totală şi deci şi energia potențială a sistemului va scădea. Teoria legăturilor chimice ar trebui să explice nu numai coeziunea atomilor în cristal ci şi formarea şi saturarea legăturilor orientate sau să stea la baza unor calcule pentru a explica proprietățile fizice ale moleculelor şi cristalelor.

Coeziunea atomilor este determinată, în ultimă instanță, de interacțiunea dintre nucleele şi toți electronii care formează cristalul. O astfel de problemă poate fi rezolvată riguros numai în cadrul mecanicii cuantice prin stabilirea unor principii fundamentale care pot fi verificate doar în cazul unor molecule simple. Analiza şi calcularea unor sisteme mai complexe se confruntă cu dificultăți matematice deosebite şi, pentru a obține anumite rezultate, sunt necesare multe ipoteze simplificatoare. Tot acest complex de probleme constituie obiectul chimiei cuantice şi a teoriei cuantice a solidului. Conform terminologiei curente distingem următoarele tipuri de legături chimice: ionică, covalentă, metalică, Van der Waals şi legătura (puntea) de hidrogen.

Primele trei tipuri de legături sunt mai puternice decât ultimele două. Această împărțire în

mai multe tipuri de legături este oarecum convențională. Toate tipurile de legături chimice puternice sunt cauzate de interacțiunea dintre orbitalii atomilor şi de formarea unor stări electronice comune pentru sistemul nou, mai complex, care poate fi o moleculă sau un cristal. Funcțiile de undă care descriu distribuția electronilor sunt continui în tot volumul sistemului dar, în funcție de tipul de legătură, această distribuție prezintă anumite particularități. Dacă în vecinătatea unor atomi creşte numărul electronilor iar în apropierea altora scade, atunci apar forțe de atracție de natură coulombiană şi deci se realizează legătura ionică. În cazul când electronii de pe orbitele periferice sunt localizați într-o măsură mai mare în spațiul dintre atomii cărora le aparțin orbitalii, atunci noi spunem că avem o legătură covalentă.

Când electronii de valență sunt distribuiți în tot volumul cristalului se spune că avem o ***legătură metalică.*** Aşa cum am văzut mai sus, nivelele energetice ale atomului liber sunt discrete. Într-un sistem de N atomi, care se află la distanțe mari unii față de alții, evident, fiecare nivel energetic va avea gradul de degenerare N. Dacă apropiem aceşti atomi până la distanțe comparabile cu distanțele interatomice din cristal, atunci degenerarea se ridică şi nivelele energetice discrete se desfac în benzi energetice cu caracter cvasicontinuu (fiecare bandă conține N subnivele). Spectrul energetic al electronilor în cristal depinde atât de structura electronică a atomilor constituenți cât şi de distanțele interatomice. Astfel, în metale benzile ocupate cu electroni se suprapun peste cele libere în timp ce, în cristalele cu legături ionice sau covalente, benzile ocupate cu electroni sunt separate de cele libere printr-un interval energetic interzis. Ținând cont de faptul că spectrul energetic al electronilor în cristal depinde de distanțele interatomice rezultă că în urma tranzițiilor de fază, cauzate în special de presiuni înalte, în anumite cristale se poate modifica caracterul spectrului energetic. La presiuni foarte înalte toate cristalele ar trebui să devină metale. O explicație calitativă simplă se poate da în cazul ***legăturii ionice*** ca fiind rezultatul interacțiunii electrostatice dintre ionii cu sarcini diferite. În schimb, celelalte tipuri de legături chimice, inclusiv legătura ionică, pot fi analizate riguros numai în cadrul mecanicii cuantice. Remarcăm faptul că, pe lângă cristalele în care predomină un anumit tip de legătură chimică, există multe alte cristale în care legătura chimică are un caracter intermediar şi atunci trebuie stabilit care este ponderea unui tip sau altul de legătură chimică.

O particularitate mai deosebită o prezintă cristalele moleculare în care legătura din interiorul moleculelor este covalentă în timp ce legătura dintre moleculele care formează cristalul este asigurată de forțele slabe de tip Van der Waals sau prin intermediul legăturii de hidrogen. Oricare ar fi natura forțelor de legătură, interacțiunea dintre atomi în cristale sau molecule se poate reprezenta aproximativ (în unele cazuri destul de precis) prin intermediul câmpului central de forțe cu ajutorul energiei potențiale de interacțiune, u(r), a cărei dependență de distanța interatomică r se poate determina empiric sau teoretic. Această dependență se caracterizează prin următorii parametri. Din condiția (du/dr) = 0, se obține distanța r_e față de origine, unde energia potențială are valoarea minimă $u_e(r_e)$ (la zero absolut). Mărimea r_e reprezintă distanța de echilibru dintre cei doi atomi care interacționează. Distanța interatomică de echilibru în rețeaua cristalină se găseşte din condiția (dU/dr) = 0, unde U este energia potențială de interacțiune a întregii rețele, care se poate calcula utilizând energia de interacțiune a perechilor de atomi u(r).

Derivata a doua (d^2U/dr^2) în punctul de minim caracterizează tăria legăturii chimice şi se manifestă macroscopic în spectrul fononic al cristalului sau în elasticitatea lui. Scăderea rapidă a energiei potențiale spre originea sistemului de axe (Fig.3.5) este determinată de forțele de respingere dintre atomi şi, caracterizând compresibilitatea cristalului, permite utilizarea în cristalochimie a modelului sferelor rigide. Asimetria gropii de potențial, adică variația mai lentă a funcției u(r), spre valori mai mari ale lui r, determină anarmonicitatea oscilațiilor termice ale cristalului şi deci fenomenul

de dilatare termică. Tot anarmonicitatea oscilațiilor determină apariția efectelor neliniare din domeniul opticii sau acusticii cristalelor.

Caracterul legăturilor chimice se manifestă direct în proprietățile macroscopice ale cristalelor. Cu cât legătura chimică este mai puternică (în acest caz distanțele interatomice sunt mai mici) cu atât duritatea mecanică, elasticitatea şi temperatura de topire sunt mai mari, iar coeficientul de dilatare termică este mai mic.

Proprietățile electrice ale cristalelor sunt determinate de spectrul energetic al electronilor. Cristalele ionice şi moleculare, de regulă, sunt dielectrici, în timp ce cristalele covalente pot fi dielectrici sau semiconductori, iar cele metalice sunt bune conductoare de electricitate. Natura legăturilor chimice determină, în ultimă instanță, şi proprietățile optice ale cristalelor. De exemplu, cristalele ionice şi covalente au indici de refracție mari şi, de regulă, sunt transparente în vizibil şi

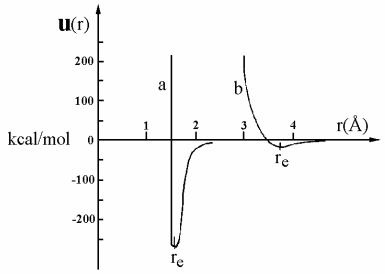


Fig.3.5. Caracterul curbelor potențiale de interacțiune atomică în cazul legăturilor covalentă, ionică şi metalică (a) şi în cazul legăturilor slabe de tip Van der Waals (b).

infraroşu.

Cristalele ionice pot fi colorate (adică pot fifăcute să absoarbă radiație în anumite domenii ale spectrului vizibil) prin introducerea cationilor din metalele de tranziție sau elementele pământurilor rare. Metalele nu sunt transparente, au un luciu specific metalic şi reflectă lumina.

În continuare vom analiza principalele tipuri de legături chimice în cristale. Ținând cont de faptul că legătura ionică este determinată, în principal, de interacțiunea coulombiană dintre ioni, vom începe analiza acestui tip de legătură mai întâi clasic şi apoi vom evidenția aspectele principale ale analizei cuantice.

3.3.2. LEGĂTURA IONICĂ.

Dacă în urma interacțiunii electronilor de pe orbitele periferice a doi atomi vecini are loc deplasarea electronilor de la un atom la altul atunci apar doi ioni care se atrag electrostatic. O astfel de legătură este numită ***legătură ionică***. Distribuția neuniformă a sarcinilor electrice într-o moleculă biatomică este caracterizată de mărimea momentului dipolar μ, care se formează datorită celor două sarcini q_d, egale ca mărime dar de semne opuse şi aflate la distanța d, se poate exprima prin,

$$\mu = q_d \cdot d. \qquad (3.3.1)$$

Când ionul se află în cristal el este înconjurat de alți ioni de sarcini opuse care vor

determina o polarizare a orbitei electronice, adică o deformare a ei, în acord cu simetria câmpului electric înconjurător. În aceste condiții momentul dipolar total al cristalului poate fi diferit de zero (de exemplu, în cristalele feroelectrice) sau poate fi egal cu zero (de exemplu, în cristalele cu structură de tipul NaCl).

De regulă, legătura ionică se realizează în structuri relativ simple, formate din atomi de metale şi nemetale. Posibilitatea de formare a unui anumit tip de legătură chimică este determinată, în ultimă instanță, de stabilitatea orbitei electronice periferice a atomului respectiv. Această mărime se poate caracteriza prin energia de ionizare a atomului, I^+, care reprezintă energia necesară pentru a îndepărta primul electron de valență. Cele mai mici valori ale energiei de ionizare le găsim la metalele alcaline $(\approx 4 \div 5eV)$, iar cele mai mari în cazul gazelor inerte $(\approx 14eV)$. Atomii metalelor cedează uşor electronii de valență periferici, rămânând astfel cu orbite electronice stabile.

Pe de altă parte, atomii nemetalelor au tendința de a atrage electroni, în special dacă aceşti electroni vor determina formarea unor orbite complete, de tipul celor specifice pentru gazele inerte. În cazul când un atom primeşte un electron se degajă o anumită cantitate de energie, I^-, care se numeşte ***afinitate electronică***. Interacțiunea coulombiană dintre doi ioni, A^- şi K^+, cu sarcinile $q_A = -Z_A e$ şi $q_K = Z_K e$, se poate evalua cu ajutorul relației,

$$u_a(r) = -\frac{Z_A Z_K e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{A}{r}, \qquad (3.3.2)$$

unde r este distanța dintre ioni, e este sarcina elementară, ε_0 este permitivitatea vidului iar în A sunt reunite constantele care nu depind de r. Interacțiunea coulombiană dintre ionii de sarcini diferite are un caracter atractiv şi ionii se vor apropia până la o distanță r_e, care se poate determina uşor dacă se cunosc razele celor doi ioni. De exemplu, în cazul moleculei de NaCl, $r_e = 2,81Å$ şi, dacă presupunem $Z_A = Z_K = 1$, atunci, din (3.3.2), rezultă,

$$u_a(r_e) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e} = -5,1eV = -118,24Kcal/mol, \qquad (3.3.3)$$

ceea ce reprezintă energia de atracție electrostatică dintre cei doi ioni. Acelaşi lucru se întâmplă şi la formarea unui cristal de NaCl, cu deosebirea că energia electrostatică se calculează mult mai dificil.

La distanțe mai mici dintre ioni pot să apară forțe de respingere care pot fi de natură electrostatică sau de natură cuantică. Forțele de natură electrostatică sunt cauzate de interacțiunea de respingere dintre electronii de pe orbitele periferice sau dintre nucleele celor doi ioni când aceştia sunt apropiați până la distanțe foarte mici $(\approx 0,5 \div 1,5Å)$.

În ce constă natura cuantică a forțelor de respingere ? Dacă doi atomi (sau ioni) sunt apropiați din ce în ce mai mult (Fig.3.6), atunci densitățile lor de sarcină se suprapun treptat şi va apare tendința ca electronii atomului A să ocupe stările atomului B, care deja sunt ocupate cu electroni şi invers. Ținând cont de principiul de excluziune a lui Pauli, conform căruia doi electroni nu pot ocupa o stare caracterizată prin cele patru numere cuantice, rezultă că distribuțiile de sarcină

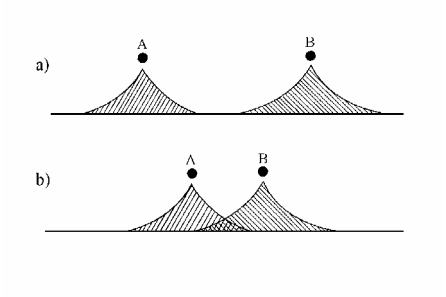


Fig.3.6. Reprezentarea schematică a densităților de sarcină electronică când atomii A şi B se află la distanțe mari unul față de celălalt a) şi când sunt apropiați b). Prin cercuțe pline sunt reprezentate nucleele celor doi atomi.

electronică ale atomilor se pot suprapune numai dacă electronii trec pe stările libere ale atomilor care au energii mai mari. Astfel, suprapunerea densităților de sarcină electronică va mări energia totală a sistemului şi va determina o contribuție repulsivă la interacțiunea dintre cei doi atomi. Forțele repulsive de natură cuantică mai sunt uneori numite şi "forțe Pauli".

Rezultatul global al forțelor de respingere dintre atomi (sau ioni) este redat printr-o dependență exponențială de forma,

$$u_r(r) = B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \tag{3.3.4}$$

unde $u_r(r)$ reprezintă energia potențială de respingere, iar B şi ρ sunt nişte constante. Pentru anumite tipuri de cristale energia potențială de respingere dintre atomi se poate exprima destul de precis printr-o funcție de forma,

$$u_r(r) = \frac{B'}{r^n}, \tag{3.3.5}$$

unde B' este o constantă, iar $n \approx 12$. Astfel, ținând cont de relațiile (3.3.2) şi (3.3.4), pentru energia totală de interacțiune dintre ionii A^- şi K^+, putem scrie expresia,

$$u(r) = -\frac{A}{r} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \tag{3.3.6}$$

Cunoscând constantele A, B, şi ρ, vom putea evalua energia potențială de interacțiune a ionilor care formează molecula. La echilibru, când forțele de atracție sunt egale cu forțele de respingere, şi deci, utilizând relația (3.3.6), obținem,

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_e} = 0,$$

şi, utilizând relația (3.3.6), obținem,

$$B = \frac{A\rho}{r_e^2} \cdot \exp\left(\frac{r_e}{\rho}\right). \qquad (3.3.7)$$

Introducând această constantă în (3.3.6), atunci, în condiții de echilibru $(r = r_e)$, rezultă,

$$u_e(r_e) = -\frac{A}{r_e} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right). \qquad (3.3.8)$$

Pentru multe molecule ionice constanta ρ are practic aceeaşi valoare $\left(\rho \approx 0{,}34\,\overset{o}{A}\right)$. Mărimea $u_e(r_e)$, exprimată prin relația (3.3.8), reprezintă energia care se degajă în urma formării moleculei din ionii A^- şi K^+, care erau deja pregătiți dinainte. În realitate, moleculele se formează din atomi neutri. Pe diferite stadii, procesul de formare a moleculei ar putea fi reprezentat astfel,

$$\begin{aligned} &A + e \rightarrow A^- - I^- \\ &K - e \rightarrow K^+ + I^+ \\ &A^- + K^+ \rightarrow A^-K^+ + u_e(r_e) \qquad (3.3.9) \\ &\text{---------------} \\ &A + K \rightarrow A^-K^+ + Q \end{aligned}$$

unde,

$$Q = I^+ - I^- + u_e(r_e). \qquad (3.3.10)$$

În relațiile (3.3.9) I^+ este energia de ionizare a cationului K, I^- este afinitatea electronică a anionului A, iar Q reprezintă efectul termic al reacției de formare a moleculei ionice din cei doi atomi. Mai observăm că dacă scriem,

$$A^- - e \rightarrow A + I^-,$$

atunci mai putem defini afinitatea electronică ca fiind energia de ionizare a anionului A^-. Reacția de formare a moleculei ionice are loc dacă este satisfăcută condiția,

$$Q < 0. \tag{3.3.11}$$

Din relațiile (3.3.10) şi (3.3.11) se poate observa că nu sunt suficiente valorile mari ale energiei $u_e(r_e)$, (în valoare absolută), ci este necesar ca şi diferența $(I^+ - I^-)$ să fie mică. Pentru a evalua efectul termic al reacției de formare a moleculei de NaCl (din atomii liberi de Na şi Cl) vom utiliza relația (3.3.8) în care $\rho = 0{,}32\text{Å}$, iar $r_e = 2{,}4\text{Å}$. După efectuarea calculelor obținem $u_e(r_e) = -5{,}2\text{eV}$ şi cum energia de ionizare a Na este $I^+ = 5{,}14\text{eV}$ iar afinitatea electronică a Cl este $I^- = 3{,}82\text{eV}$, din (3.3.10) rezultă,

$$Q = 5{,}14 - 3{,}82 - 5{,}2 = -3{,}88\text{eV} < 0.$$

Energia Q, luată cu semn schimbat, reprezintă aşa-numita energie de legătură a moleculei şi se defineşte ca fiind energia necesară pentru a desface o moleculă în cei doi atomi (A şi K) din care este formată. La reunirea atomilor în molecule sau cristale, pe lângă forțele de interacțiune electrostatică dintre ioni, întotdeauna are loc şi o interacțiune covalentă, cauzată de punerea în comun a electronilor de valență. Chiar şi în cristalele reprezentative din punctul de vedere al legăturii ionice (de exemplu, halogenurile metalelor alcaline) este prezentă o fracțiune mică a energiei de legătură cauzată de interacțiunea covalentă.

O problemă foarte interesantă este aceea de a găsi o metodă pentru a evalua tendința atomilor de a forma legături ionice, iar dacă legătura nu este pur ionică ci iono-covalentă, să se determine fracțiunea de legătură ionică. Redistribuirea electronilor de valență între atomii care intră în structura moleculelor sau cristalelor este determinată şi de faptul că electronegativitatea elementelor chimice este diferită. În anul 1930 Pauling defineşte electronegativitatea ca fiind "capacitatea atomului în moleculă de a atrage electroni" şi tot el dă o scală a electronegativităților.

Noțiunea de electronegativitate s-a dovedit a fi foarte utilă în analiza calitativă a unui mare număr de compuşi polari. Din aceste motive noțiunea de electronegativitate a fost adesea reluată şi dezvoltată. Metalele alcaline au potențiale de ionizare mici iar halogenurile au afinități electronice mari şi deci se vor forma uşor molecule ionice de forma K^+A^-. Formarea moleculelor de tipul K^-A^+ este mult îngreunată deoarece potențialul de ionizare al atomului de halogen I_K^+ este mare şi nu poate fi compensat de valoarea mică a afinității electronice I_A^- a atomului de metal alcalin. În general noi nu ştim dacă din atomii K şi A se formează molecula K^+A^- sau molecula K^-A^+. Conform relației (3.3.10), căldura rezultată în urma reacției $K + A = K^+A^-$ este,

$$Q_1 = I_K^+ - I_A^- + u_e'(r_e), \tag{3.3.12}$$

iar în cazul reacției $K + A = K^-A^+$, va fi,

$$Q_2 = I_A^+ - I_K^- + u_e''(r_e). \tag{3.3.13}$$

Dacă ținem cont de faptul că distanța de echilibru r_e în moleculele K^+A^- şi K^-A^+ este aceeaşi, rezultă că $u'_e(r_e) = u''_e(r_e)$ şi deci,

$$Q_1 - Q_2 = (I_K^+ - I_A^-) - (I_A^+ - I_K^-) = (I_K^+ + I_K^-) - (I_K^+ + I_A^-). \qquad (3.3.14)$$

Din această relație observăm că dacă,

$$(I_K^+ + I_K^-) > (I_K^+ + I_A^-),$$

atunci $Q_1 > Q_2$ şi deci se va forma molecula K^+A^-, iar dacă,

$$(I_K^+ + I_K^-) < (I_K^+ + I_A^-),$$

atunci $Q_1 < Q_2$ şi se va forma molecula K^-A^+. Din cele arătate mai sus rezultă că prin suma dintre potențialul de ionizare şi afinitatea electronică, $(I^+ + I^-)$, se poate aprecia disponibilitatea unui atom de a forma cu un alt atom o structură polară stabilă. Astfel, definirea mult mai riguroasă a noțiunii de electronegativitate a atomilor se poate face cu ajutorul relației (Mulliken, 1934),

$$\chi = \frac{1}{2} \cdot (I^+ + I^-). \qquad (3.3.15)$$

Factorul 1/2 apare deoarece electronegativitatea este raportată la un singur electron. Între electronegativitatea χ_p, definită în scala termodinamică de Pauling şi electronegativitatea χ, definită prin relația (3.3.15), există următoarea relație de conversie (Urusov,1975),

$$\chi_p = 0{,}336 \cdot (\chi - 0{,}615), \qquad (3.3.16)$$

unde χ este exprimat în eV. Ionicitatea legăturii chimice este definită prin relația,

$$\varepsilon = \left| \frac{(I^+ + I^-)_K - (I^+ + I^-)_A}{(I^+ + I^-)_K + (I^+ + I^-)_A} \right| = \left| \frac{2(\chi_K - \chi_A)}{(I^+ + I^-)_K + (I^+ + I^-)_A} \right|, \qquad (3.3.17)$$

unde indicii K şi A se referă la cationi şi respectiv, la anioni. În tabelul din Anexa1, pentru Na, avem $I_A^+ = 5{,}138\text{eV}$ şi $I_K^- = 0{,}47\text{eV}$, iar pentru Cl, avem $I_A^+ = 13{,}01\text{eV}$ şi $I_A^- = 3{,}82\text{eV}$. Astfel, utilizând relația (3.3.17), pentru ionicitatea legăturii chimice a moleculei de NaCl, obținem $\varepsilon = 0{,}81$.

3.3.3. LEGĂTURA COVALENTĂ.

Existența unor forțe de legătură între atomii neutri din molecule şi cristale nu a putut fi explicată aşa de simplu, ca în cazul legăturii ionice, pe baza unor noțiuni din fizica clasică. Legătura

covalentă este tipică pentru majoritatea moleculelor şi cristalelor. Odată cu acumularea rezultatelor experimentale din domeniul chimiei şi cristalochimiei, cât şi pe măsură ce s-a cunoscut mai bine structura atomilor, s-a dovedit că legătura covalentă este determinată de interacţiunea electronilor de valenţă de pe orbitele periferice ale atomilor când aceştia sunt apropiaţi la distanţe suficient de mici.

Legătura chimică covalentă este legătura care se realizează între atomi prin punerea în comun a unuia sau a mai mulţi electroni de către fiecare dintre atomii care formează molecula sau cristalul respectiv. Electronii care formează legătura tind să fie localizaţi în regiunea dintre cei doi atomi iar spinii celor doi electroni din legătură sunt antiparaleli.

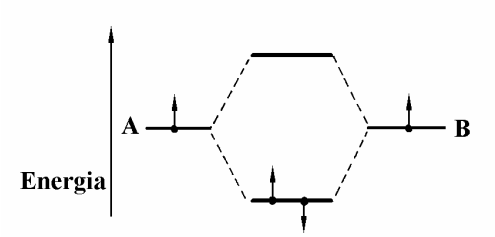


Fig.3.8. Reprezentarea schematică a nivelelor energetice când are loc formarea unei legături chimice.

Să considerăm doi sau mai mulţi atomi care iniţial se găsesc la distanţe suficient de mari unii faţă de alţii (încât fiecare atom să poată fi considerat ca un sistem izolat, stabil, cu orbitalii şi nivelele energetice specifice fiecăruia), iar apoi sunt apropiaţi. Începând cu o anumită distanţă ei încep să interacţioneze unii cu alţii, transformându-se într-un sistem cu proprietăţi caracteristice noi. Pentru a descrie un astfel de sistem se pleacă de la funcţiile de undă Ψ şi prin variaţii succesive se urmăreşte găsirea şi diminuarea minimului energiei potenţiale de interacţiune. În principiu funcţiile de undă Ψ pot fi alese arbitrar dar, de regulă, se pleacă de la funcţiile orbitalilor atomici. Astfel, în tratarea cuantică a interacţiunii dintre două particule, în urma căreia se realizează legătura chimică, se consideră funcţia de undă a electronilor care se află în câmpul nucleelor iar pentru analizarea cantitativă a funcţiei de undă s-au dezvoltat două teorii: metoda legăturilor de valenţă şi metoda orbitalilor moleculari.

Metoda legăturilor de valenţă (Heitler-London, Pauling) constă în formarea legăturii chimice prin întrepătrunderea (suprapunerea) orbitalilor atomici ai atomilor în spaţiul dintre ei.

Metoda orbitalilor moleculari (Hund, Mulliken, Hýückel) constă în aceea că electronii, aflaţi în câmpul a două sau mai multe nuclee, îşi modifică funcţia de undă prin deformarea orbitalilor atomici, rezultând orbitali noi, care se numesc ***orbitali moleculari***.

În ambele metode funcţia de undă a electronului, aflat în câmpul a două sau mai multe nuclee, se obţine sub forma de combinaţie lineară a funcţiilor de undă pentru atomii consideraţi,

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + ...+ C_n\Psi_n. \qquad (3.3.18)$$

Coeficienţii $C_1,C_2,..,C_n$ reprezintă proporţia în care norul electronic se distribuie în vecinătatea fiecărui nucleu. Densitatea de probabilitate a norului electronic pentru un sistem de două particule, A şi B, va avea forma,

$$\Psi^2 = C_A^2\Psi_A^2 + C_B^2\Psi_B^2 + 2C_AC_B\Psi_A\Psi_B. \qquad (3.3.19)$$

Termenii pătratici corespund localizării electronilor în vecinătatea unuia din cele două nuclee atomice şi exprimă interacţiunea electrostatică a celor două particule. Termenul $2C_A C_B \Psi_A \Psi_B$ reprezintă creşterea densităţii de sarcină electronică în spaţiul dintre cele două nuclee şi determină apariţia integralelor de suprapunere. Variaţia energiei sistemului, ca urmare a apropierii celor doi atomi, având fiecare câte un electron de valenţă, este reprezentată schematic în figura 3.8 şi are o interpretare simplă în ambele metode.

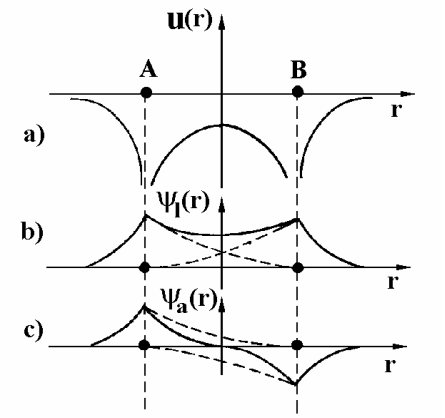


Fig.3.9. Energia potenţială de interacţiune a), funcţia de undă în cazul orbitalului de legătură (b) şi funcţia de undă în cazul orbitalului de repulsie (c).

În metoda legăturii de valenţă, curba inferioară redă variaţia de energie a sistemului ca urmare a suprapunerii orbitalilor, cauzată la rândul ei de compensarea spinilor celor doi electroni. Curba superioară reprezintă creşterea continuă a energiei sistemului în cazul când electronii au acelaşi spin. În metoda orbitalilor moleculari, curba inferioară corespunde formării unui orbital molecular pentru care densitatea de sarcină electronică creşte în spaţiul dintre cele două nuclee. Acest orbital, care corespunde sumei $\Psi_A + \Psi_B$, se numeşte ***orbital molecular de legătură*** (***orbital liant***). Examinând expresia lui Ψ^2 rezultă că pe orbitalul de legătură, pentru orice punct situat între cei doi atomi identici $(C_1 \equiv C_2)$, densitatea de sarcină electronică are o valoare diferită de zero (Fig.3.9b).

Curba superioară din figura 3.8 corespunde formării unui ***orbital de antilegătură*** (***orbital antiliant sau repulsiv***) în care densitatea de sarcină electronică la mijlocul distanţei dintre nucleele A şi B este nulă (Fig.3.9c). În prezent modelul orbitalilor moleculari este folosit, în special, pentru analizarea legăturilor chimice în solide fără a fi neglijat în totalitate şi modelul legăturilor de valenţă.

Tăria legăturii chimice în modelul orbitalilor moleculari este dată de gradul relativ de ocupare a orbitalilor de legătură şi antilegătură. Legătura este mai puternică când sunt ocupaţi complet orbitalii de legătură (2 electroni pe orbital, conform principiului lui Pauli) şi scade odată cu creşterea gradului de ocupare a orbitalilor de repulsie. Schema din figura 3.8 reprezintă energia relativă a orbitalilor moleculari pentru un sistem format din doi atomi identici, care nu au decât un singur orbital atomic de valenţă (molecula de hidrogen H_2).

Pentru atomii mai complicați metoda orbitalilor moleculari recurge la simplificări care constau, în primul rând, în neglijarea nivelelor energetice interne ale atomilor participanți la legătură. Aceşti orbitali sunt, de regulă, complet ocupați şi ei se consideră ca orbitali atomici nemodificați. Toți orbitalii atomici exteriori participă la formarea orbitalilor moleculari.

Exemplul cel mai simplu de legătură covalentă îl găsim în cazul moleculei de hidrogen, unde atomii se leagă, unul de altul, prin forțe de schimb de natură cuantică, care apar prin suprapunerea funcțiilor de undă ale electronilor ce aparțin celor doi atomi. Cum suprapunerea funcțiilor de undă ale electronilor şi deci şi densitatea de sarcină este maximă în spațiul dintre cei doi atomi, rezultă că legătura covalentă este puternic orientată.

Pentru a înțelege cum apare legătura covalentă în cristal, să examinăm cazul simplu al moleculei de hidrogen. De fapt, molecula de hidrogen a fost primul exemplu analizat cu aparatul mecanicii cuantice şi a rămas singurul exemplu pentru care se pot efectua calcule şi obține rezultate analitice. Analiza moleculei de hidrogen comportă cinci etape, care au nu numai un caracter matematic ci presupun şi elemente de intuiție a fenomenelor fizice, rezultate din măsurătorile experimentale. Fără a exagera, putem spune că aici, la fel ca în toată chimia teoretică, forma în care se introduce teoria matematică, aproape întotdeauna, este determinată de rezultatele experimentale. Acest lucru nu este surprinzător deoarece pentru sistemele complexe nu se poate obține o soluție exactă a ecuației lui Schrödinger. Din aceste motive este normal ca aproximațiile care se utilizează să reflecte ideile, intuiția şi concluziile experimentatorului.

Pentru început să reamintim teorema conform căreia funcția de undă a unui sistem format din două subsisteme (1 şi 2), caracterizate prin funcțiile de undă Ψ_1 şi Ψ_2, este egală cu produsul $\Psi_1 \cdot \Psi_2$. Într-adevăr, dacă $\hat{H}_1$ şi $\hat{H}_2$ sunt hamiltonienii sistemelor independente, iar E_1 şi E_2 sunt energiile corespunzătoare, atunci,

$$\hat{H}_1\Psi_1 = E_1\Psi_1 \quad \text{şi} \quad \hat{H}_2\Psi_2 = E_2\Psi_2 .$$

Hamiltonianul sistemului reunit, evident, va fi $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ şi cum hamiltonianul $\hat{H}_1$ nu conține coordonatele sistemului 2, avem,

$$\hat{H}_1\left(\Psi_1\Psi_2\right) = \Psi_2\hat{H}_1\Psi_1 = E_1\Psi_1\Psi_2 .$$

În mod similar se obține,

$$\hat{H}_2\left(\Psi_1\Psi_2\right) = \Psi_1\hat{H}_2\Psi_2 = E_2\Psi_1\Psi_2 .$$

Din aceste două relații rezultă imediat că $\hat{H}\Psi = E\Psi$, unde $\Psi = \Psi_1\Psi_2$, iar $E = E_1 + E_2$. În continuare vom analiza, în mai multe etape, formarea legăturii chimice covalente în molecula de hidrogen. Fiecare etapă aduce elemente noi şi subliniază cât este de dificil să ne apropiem cu un model teoretic de rezultatele experimentale chiar în cazul unui sistem foarte simplu cum este molecula de hidrogen.

ETAPA 1. Dacă atomii A şi B sunt separați prin distanțe suficient de mari, atunci putem considera că electronul 1 se află în vecinătatea atomului A, iar electronul 2 se află în vecinătatea atomu-lui B (Fig.3.10). Funcțiile de undă, corespunzătoare celor doi electroni, au forma (Tabelul 3.1),

$$\Psi_A(1)=\frac{1}{\sqrt{\pi a_B}}\cdot\exp\left(-\frac{r_{a1}}{a_B}\right),\quad \Psi_B(2)=\frac{1}{\sqrt{\pi a_B}}\cdot\exp\left(-\frac{r_{b2}}{a_B}\right),$$

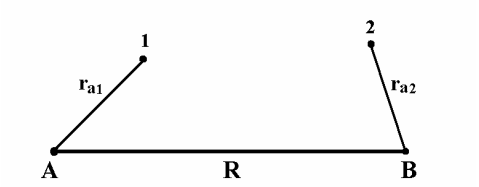


Fig.3.10. Doi atomi de hidrogen la distanțe R mari unul față de celălalt.

iar energia fiecărui atom de hidrogen în starea fundamentală va fi, $E_h=-13{,}6058\text{eV}$. Dacă distanța dintre atomii de hidrogen este atât de mare încât ei nu interacționează, atunci, conform teoremei de mai sus, funcția de undă a moleculei de hidrogen se poate exprima prin produsul,

$$\Psi=\Psi_1(1)\Psi_2(2), \tag{3.3.20}$$

iar energia corespunzătoare, va fi $E=2\cdot E_h$. Mai departe, să presupunem că atomii se apropie, unul față de altul şi că funcția de undă (3.3.20) este apropiată de cea adevărată. În acest caz energia sistemului va fi dată de expresia,

$$E=\frac{\int\Psi\hat{H}\Psi^*d\tau}{\int\Psi^2d\tau}, \tag{3.3.21}$$

simbolul $\int\ldots d\tau$ denotă integrarea după toate coordonatele de care depinde expresia de sub integrală. Principiul variațional ne permite să afirmăm că energia calculată astfel este cu atât mai apropiată de valoarea ei reală cu cât funcția de undă (3.3.20) este mai apropiată de valoarea ei adevărată. Hamiltonianul moleculei de hidrogen are forma,

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{a1}}+\frac{1}{r_{b1}}+\frac{1}{r_{a2}}+\frac{1}{r_{b2}}-\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{R}\right), \tag{3.3.22}$$

unde notațiile sunt cele din figura 3.11. Astfel, efectuând integrarea, se obține energia moleculei de hidrogen $E=E(R)$, pentru oricare din distanțele interatomice R. Câteva din integralele care intră în expresia (3.3.21) sunt destul de complicate, dar ele se pot calcula efectiv. Cum $\Psi_A(1)$ şi $\Psi_B(2)$ sunt funcțiile de undă proprii ale hamiltonienilor,

$$\hat{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{a1}},$$

şi respectiv,

$$\hat{H}_B = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{b2}},$$

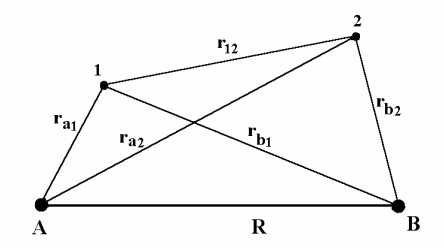


Fig.3.11. Coordonatele moleculei de hidrogen.

calculele se simplifică şi putem scrie,

$$E(R) = 2E_h + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \iint \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\Psi_A^2\Psi_B^2 d\tau_1 d\tau_2 - 2\int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{a2}}\Psi_B^2 d\tau_2,$$

sau,

$$E(R) = 2E_h + K(R). \qquad (3.3.23)$$

Semnificația termenilor din partea dreaptă a relației de mai sus este următoarea:

- primul termen reprezintă energia a doi atomi de hidrogen liberi;
- al doilea termen reprezintă energie potențială de respingere a nucleelor ;
- al treilea termen reprezintă energia de respingere a sarcinilor celor doi electroni,
- al patrulea termen reprezintă energia de atracție dintre norul electronic localizat în vecinătatea nucleului B şi sarcina nucleului A şi energia de atracție dintre norul electronic localizat în vecinătatea nucleului A şi sarcina nucleului B.

În expresia (3.3.23) ultimii termeni sunt reuniți în K(R) şi remarcăm faptul că toți sunt cauzați de interacțiunea coulombiană dintre cei doi electroni şi cele două nuclee ale moleculei de hidrogen. Energia potențială de interacțiune a doi atomi de hidrogen, calculată cu ajutorul relației (3.3.23), are un minim la distanța $R = 1{,}7a_B$ şi este foarte mică $(\approx -0{,}25eV)$ în comparație cu valoarea

determinată experimental $(\approx -4{,}7\text{eV})$.

ETAPA 2. Această etapă a fost analizată prima dată de Heitler şi London. Mai sus noi am afirmat că electronul 1 aparţine nucleului A, iar electronul 2 aparţine nucleului B. Dar cum putem noi şti care din electroni este primul şi care este al doilea ? Toţi electronii sunt absolut identici şi nu sunt marcaţi cu anumite semne ca să-i putem deosebi unii faţă de alţii. Chiar dacă la un moment dat am şti care din cei doi electroni este primul şi care este al doilea atunci, după un anumit interval de timp, noi nu mai putem spune care este primul şi care este al doilea. De aici rezultă că funcţia de undă $\Psi_A(2)\Psi_B(1)$ este la fel de bună, pentru a descrie sistemul, ca şi funcţia $\Psi_A(1)\Psi_B(2)$. Astfel, noi ar trebui să considerăm pentru descrierea sistemului o funcţie de undă care să conţină caracteristicile ambelor funcţii. În acest scop, ca funcţie de undă de încercare, se poate utiliza combinaţia lineară,

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2, \tag{3.3.24}$$

unde $\Psi_1 = \Psi_A(1)\cdot\Psi_B(2)$ şi $\Psi_2 = \Psi_A(2)\cdot\Psi_B(1)$ iar C_1 şi C_2 sunt nişte constante ce urmează a fi determinate. Ecuaţia lui Schrödinger are soluţie în acest caz dacă (1) $C_2 = C_1$ sau dacă (2) $C_2 = -C_1$. În primul caz funcţia de undă este simetrică şi are forma,

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\cdot[\Psi_A(1)\cdot\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)], \tag{3.3.25}$$

iar in al doilea caz este antisimetrică şi are forma,

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\cdot[\Psi_A(1)\cdot\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)], \tag{3.3.26}$$

unde,

$$\begin{aligned}
&\Psi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}}\cdot\exp\left(-\frac{r_{a1}}{a_B}\right);\ \ \Psi_A(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}}\cdot\exp\left(-\frac{r_{a2}}{a_B}\right);\\
&\Psi_B(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}}\cdot\exp\left(-\frac{r_{b1}}{a_0}\right);\ \ \Psi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}}\cdot\exp\left(-\frac{r_{b2}}{a_B}\right),
\end{aligned} \tag{3.3.27}$$

iar,

$$S = \int \Psi_A(1)\Psi_B(1)d\tau_1 = \int \Psi_A(2)\Psi_B(2)d\tau_2, \tag{3.3.28}$$

este integrala de suprapunere a funcţiilor de undă. Valorile energiilor, care corespund funcţiilor de undă (3.3.25) şi (3.3.26), vor fi

$$E_s(R) = 2E_h + \frac{K(R)+A(R)}{1+S^2}; E_a(R) = 2E_h + \frac{K(R)-A(R)}{1-S^2}, \tag{3.3.29}$$

unde K(R) are aceeaşi valoare ca şi în (3.3.23), iar termenul nou care apare este dat de expresia,

$$A(R) = \int \Psi_A(1)\Psi_B(2)\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{b1}}-\frac{1}{r_{a2}}\right)\cdot\Psi_A(2)\Psi_B(1)d\tau_1 =$$

$$= \frac{e^2S^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \int \Psi_A(1)\Psi_B(2)\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\cdot\Psi_A(2)\Psi_B(1)d\tau -$$

$$-S\cdot\int\Psi_A(1)\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{b1}}\cdot\Psi_B(1)d\tau_1 - S\cdot\int\Psi_B(2)\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{a2}}\cdot\Psi_A(2)d\tau_2\,,$$

şi se numeşte energie de schimb deoarece este determinată de acea parte a interacțiunii coulombiene dintre electroni şi nuclee care este cauzată de corelarea mişcării electronilor şi care apare în urma simetrizării funcțiilor de undă în conformitate cu principiul lui Pauli. Acest termen este responsabil de apariția unui nou tip de energie de legătură dintre cei doi atomi şi este o consecință directă a principiului indiscernabilității electronilor.

Funcția de unda Ψ_s este simetrică, deoarece $\Psi_s(1,2) = \Psi_s(2,1)$, în timp ce funcția Ψ_a este antisimetrică întrucât $\Psi_a(1,2) = -\Psi_a(2,1)$. Remarcăm faptul că funcțiile de undă (3.3.25) şi (3.3.26) nu reprezintă funcțiile de undă complete deoarece nu conțin contribuțiile de spin. Cum în natură se realizează numai funcții proprii antisimetrice după coordonatele spațiale şi de spin, se pot forma următoarele combinații lineare antisimetrice,

$$\Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\cdot[\Psi_A(1)\cdot\Psi_B(2)+\Psi_A(2)\Psi_B(1)]\cdot[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)-\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)]\ ;$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\cdot[\Psi_A(1)\cdot\Psi_B(2)-\Psi_A(2)\Psi_B(1)]\cdot\begin{cases}\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\\ \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\\ \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\end{cases}$$

unde $\alpha(\sigma)$ şi $\beta(\sigma)$ sunt funcțiile de undă de spin $(\alpha(+1)=\beta(-1)=1,$ $(\alpha(-1)=\beta(+1)=0)$, iar σ este coordonata de spin. Aceste funcții (Ψ_A şi Ψ_L) conțin contribuția de spin ca factor. Pentru calcularea energiei se poate trece peste partea de spin şi utiliza numai funcțiile de coordonate (3.3.25) şi (3.3.26).

Mărimile K(R) şi A(R) din (3.3.29) au acelaşi semn (sunt negative) şi deci valoarea cea mai coborâtă a energiei se va obține pentru funcția de undă simetrică (3.3.25) şi va fi dată de expresia lui $E_n(R)$ din (3.3.29). Ținând cont de funcțiile (3.3.27) se pot calcula integralele K(R) şi A(R) şi astfel se obține dependența energiei totale în funcție de distanța R dintre cei doi atomi care interacționează. Rezultatele calculelor sunt reprezentate în figura 3.12. În cazul curbei $E_s = E_s(R)$ se observă un minim la aceeaşi distanță dintre nuclee ca şi în cazul anterior $(R = 1{,}7a_B = 0{,}9\text{Å})$, dar la o adâncime mult mai mare $(E_s = -3{,}14\text{eV})$, care este deja comparabilă cu valoarea experimentală

$(E_s = -4{,}74eV)$. Curba $E_s = E_s(R)$ corespunde stării de spin triplete în timp ce curba $E_a = E_a(R)$ corespunde stării de spin singlete şi nu prezintă un minim în funcție de R (Fig.3.12).

ETAPA 3. În scopul de a îmbunătăți funcția de undă noi vom apela din nou la o idee care rezultă din analiza fenomenelor fizice care au loc. Astfel, când un atom se apropie de celălalt ei vor interacționa reciproc. Cei doi electroni vor fi atraşi simultan de cele două nuclee şi deci orbitalii lor se vor deforma, fapt care se va manifesta prin modificarea exponențialelor orbitalilor atomici Ψ_A şi

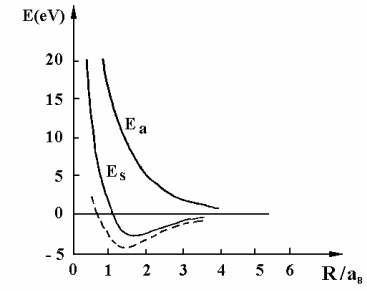


Fig.3.12. Dependența energiei de interacțiune a unui sistem format din doi atomi de hidrogen pentru cele două stări de spin: E_A - starea de spin tripletă; E_S - starea de spin singletă. Prin linie punctată este reprezentată curba experimentală pentru starea de spin singletă.

Ψ_B. Astfel, în loc de,

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r_a}{a_B}\right),$$

noi ar trebui să încercăm o funcție de forma,

$$\Psi_A = N \cdot \exp\left(-c \cdot \frac{r_a}{a_B}\right),$$

unde N este un factor de normare iar c este o constantă care depinde de distanța dintre nuclee şi care se determină din condiția de minim a energiei potențiale de interacțiune. Noi cunoaştem dinainte numai comportarea constantei c în funcție de distanța dintre cei doi atomi de hidrogen. La distanțe mari dintre atomi, când $R \to \infty$, cel de al doilea atom nu acționează asupra primului şi

deci $c \to 1$. Când distanțele dintre cei doi atomi sunt foarte mici, adică, $R \to 0$, ei se contopesc şi vor forma un atom de heliu pentru care coeficientul c are o valoare apropiată de 1,6255. În figura 3.13 este prezentată dependența constantei c în funcție de distanța R dintre cele două nuclee. La distanța de echilibru dintre nuclee $\left(R = 1{,}7a_0 = 0{,}9\text{Å}\right)$, constanta $c \approx 1{,}166$, iar energia de legătură $E_s = -3{,}76\text{eV}$, valoare care este mult mai apropiată de valoarea experimentală $(E_s = -4{,}74\text{eV})$.

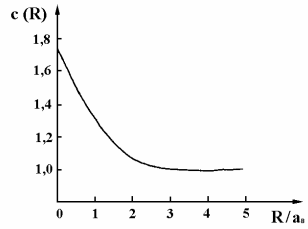


Fig.3.13. Dependența constantei c de distanța dintre nucleele de hidrogen.

ETAPA 4. Apelând la anumite considerații din domeniul chimiei putem găsi o nouă cale pentru a îmbunătăți funcția de undă. În momentul când atomii se apropie la o distanță mică va avea loc fenomenul de polarizare reciprocă a orbitelor electronice în aşa fel încât norul de sarcină electronică nu va mai fi simetric în raport cu nucleul. Acest fenomen este similar cu efectul Stark şi poate fi inclus în funcția de undă prin înlocuirea orbitalului atomic sferic printr-un orbital polarizat de forma,

$$\Psi_A = (\lambda_1 + \lambda_2 \cdot x) \cdot \exp\left(-c \cdot \frac{r_a}{a_B}\right), \qquad (3.3.31)$$

unde axa x este orientată de la nucleul A spre nucleul B. O expresie similară se poate scrie şi pentru funcția de undă Ψ_B. Parametrii λ_1, λ_2, cât şi parametrul c urmează a fi determinați din condițiile de minim pentru energia sistemului format din cei doi atomi care interacționează. În acest caz, pentru energia de legătură, se obține $E_s = -4{,}02\text{eV}$, valoare care se apropie şi mai mult de ceea ce se obține experimental.

ETAPA 5. Se poate utiliza încă o idee din chimie pentru a îmbunătăți funcția de undă. Când sunt apropiați atomii are loc nu numai o micşorare a razelor orbitalilor atomici şi o polarizare a norului electronic dar va exista şi o probabilitate finită ca cei doi electroni să se afle în vecinătatea aceluiaşi nucleu. Acest fenomen nu este imposibil dacă ținem cont de faptul că ionul de hidrogen H^- există şi este destul de stabil. Când ambii electroni se află în vecinătatea nucleului A, funcția de undă are forma $\Psi_A(1)\Psi_A(2)$, unde $\Psi_A \approx \exp(-cr_a / a_B)$. Cum cele două nuclee sunt absolut

identice va trebui să considerăm funcția de undă simetrizată (în raport cu cele două nuclee), care se poate scrie sub forma,

$$\Psi_{ion} = \Psi_A(1)\cdot\Psi_A(2) + \Psi_B(1)\Psi_B(2) \ .$$

Dacă notăm cu Ψ_{cov} funcția (3.3.31), care are un caracter pur covalent, atunci funcția de undă moleculară se poate scrie sub forma,

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda_3 \cdot \Psi_{ion} \ .$$

Energia de interacțiune a sistemului, calculată cu o astfel de funcție, va depinde de parametrii $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, c, c′ şi R. Minimizând energia în raport cu aceşti parametri, pentru energia de legătură a moleculei de hidrogen se obține $E_s = -4{,}1eV$, valoare care diferă foarte puțin de cea anterioară ($E_s = -4{,}02eV$). Acest rezultat arată că în cazul moleculei de hidrogen componenta ionică a legăturii este foarte slabă în comparație cu componenta covalentă.

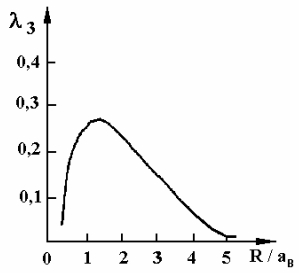


Fig.3.14. Dependența parametrului variațional λ_3 de distanța dintre nucleele moleculei de hidrogen.

Dependența parametrului variațional λ_3 de distanța dintre nuclee este prezentată în figura 3.14. Aşa cum era de aşteptat, din această figură rezultă că la distanțe interatomice mari componenta ionică a legăturii dispare. Remarcăm, de asemenea, că valoarea maximă a parametrului λ_3 se obține când distanța dintre cele două nuclee corespunde stării de echilibru. Rezumând momentele analizate mai sus putem spune că legătura chimică care se realizează, chiar în cel mai simplu caz al moleculei de hidrogen, întruneşte simultan caracteristici specifice legăturilor covalente, polare şi ionice (evident în proporții diferite). Valori mult mai precise pentru energia de legătură a moleculei de hidrogen s-au obținut prin includerea în funcția de undă a distanței r_{12} dintre cei doi electroni sau prin considerarea unor funcții de undă cu mai mulți parametri variaționali (până la 50).

Analiza prezentată mai sus pentru molecula de hidrogen constituie cel mai simplu mod de

calcul al energiilor pentru legăturile chimice, cunoscut sub denumirea de ***metoda legăturilor de valență***, în care funcția de undă a sistemului se construieşte sub forma (3.3.24) din funcțiile de undă unielectronice ale atomilor liberi şi ținând cont de toate permutările posibile ale electronilor. Prin urmare, natura forțelor de legătură, din punctul de vedere al ***metodei legăturilor de valență***, se poate explica cu ajutorul mecanicii cuantice. Legătura covalentă în molecula de hidrogen se realizează cu ajutorul celor doi electroni cu spinii antiparaleli. În cazul atomilor cu mai mulți electroni legătura covalentă se poate forma pe baza aceloraşi principii.

Cu toate acestea, este posibilă şi o altă situație de apariție a legăturii covalente prin împerecherea a doi electroni cu spinii orientați în sensuri opuse. Într-adevăr, dacă unul din atomi (sau grup de atomi) - numit donor - are un surplus de electroni care nu participă la formarea legăturilor, atunci ei pot fi cedați unui alt atom - numit acceptor - şi care are un orbital liber. O astfel de legătură covalentă, la care participă din nou doi electroni cu spinii orientați în sensuri opuse, se numeşte ***legătură covalentă de tip acceptor - donor***.

3.3.4. HIBRIDIZAREA.

Toți orbitalii atomici, cu excepția orbitalilor s, nu au simetrie sferică. Din aceste motive, formarea legăturilor covalente orientate se poate explica prin combinarea orbitalilor p între ei cât şi cu orbitalii s. Procesul de formare a legăturilor direcționate prin acest procedeu se numeşte ***hibridizare***. Atât în cazul moleculelor poliatomice cât şi în cazul solidelor atomii au o dispunere spațială bine definită. Pentru a explica structura geometrică a moleculelor poliatomice sau structura cristalină a solidelor trebuie ținut cont de ***caracterul direcțional*** al legăturilor chimice. Mecanica cuantică poate da o explicație calitativă simplă a caracterului direcțional al legăturilor chimice dintre atomi în molecule sau în diferite corpuri solide. Evident, caracterul direcțional al legăturilor chimice se manifestă când atomul are doi sau mai mulți electroni de valență. Să analizăm câteva exemple simple.

În acest scop să considerăm mai întâi molecula de apă. Atomul de oxigen, în starea fundamentală, are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^4$. Doi electroni din starea p au spinii antiparaleli iar ceilalți doi au spinii paraleli şi sunt caracterizați de funcțiile de undă Ψ_{2p_x} şi Ψ_{2p_y}. Aceşti doi electroni sunt electronii de valență ai oxigenului şi vor participa la formarea legăturilor chimice cu atomii de hidrogen. Ținând cont de rezultatele obținute în cazul moleculei de hidrogen, energia uneia din legăturile $O–H$ va fi determinată, în cea mai mare parte, de integrala de schimb în raport cu Ψ_{2p_x} şi Ψ_H (funcția de undă a electronului ce aparține unuia din atomii de hidrogen), spre exemplu. Integrala de schimb este însă proporțională cu integrala de suprapunere dintre Ψ_{2p_x} şi Ψ_H. Cum Ψ_{2p_x} are valoarea maximă de-a lungul axei OX, atât integrala de schimb cât şi integrala de suprapunere vor avea valori maxime când atomul de hidrogen se află pe direcția axei OX, adică energia de legătură este maximă când legătura este localizată şi dirijată pe direcția axei OX. În mod asemănător se poate arăta că o a doua legătură O-H este orientată pe direcția axei OY. Cum axele OX şi OY sunt perpendiculare rezultă că axele interatomice ale celor două legături O-H ar trebui să facă între ele un unghi drept. Din cauza forțelor de respingere dintre cei doi protoni, unghiul dintre cele două direcții ale legăturilor chimice O-H, este ceva mai mare decât un unghi drept, având o valoare de $104{,}5^o$ (Fig.3.15). În mod asemănător se poate analiza şi formarea unor

molecule mai complicate, de exemplu, molecula de amoniac NH_3. În starea fundamentală atomul de azot are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^3$. Cei trei electroni p sunt electroni de valență şi au spinii paraleli. Orbitalii electronilor de valență Ψ_{2p_x}, Ψ_{2p_y} şi Ψ_{2p_z} au valori maxime de-a lungul axelor OX, OY, şi OZ.

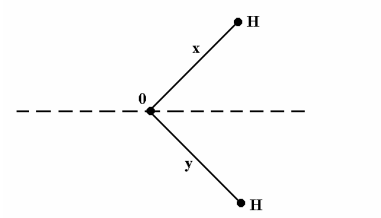


Fig.3.15. Formarea legăturilor covalente direcționate în molecula de apă.

De aici rezultă tendința atomului de azot de a forma trei legături direcționate, care fac între ele unghiuri drepte. Astfel, molecula de amoniac, NH_3, are forma unui tetraedru, care într-un vârf are un atom de N, iar în celălalte trei se află atomii de hidrogen şi unghiurile H-N-H sunt egale cu 90^o. Valoarea experimentală a unghiului dintre legăturile H-N şi N-H este de 108^o deoarece între cei trei protoni se exercită forțe puternice de repulsie. Nu întotdeauna starea de valență a unui atom se poate defini aşa de uşor, ca în exemplele de mai sus.

La formarea unui compus chimic, de regulă, are loc o restructurare a orbitelor electronice ale atomului şi din aceste motive starea de valență în compusul chimic se deosebeşte de starea atomului liber. De exemplu, atomul liber de carbon are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^2$, care corespunde unei stări bivalente. Este însă cunoscut faptul că atomul de carbon intră în combinațiile chimice ca un atom tetravalent, de exemplu, în compuşii CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ şi mulți alții.

Cele patru valențe ale atomului de carbon în astfel de compuşi sunt absolut echivalente şi sunt orientate, unele față de altele, plecând de la atomul de carbon, sub acelaşi unghi de $109^o28'$. Astfel de unghiuri se formează între liniile care pleacă din centrul unui tetraedru regulat spre cele patru vârfuri şi din aceste motive se spune că direcțiile legăturilor de valență ale atomului de carbon fac între ele unghiuri tetraedrice.

Cristalul de diamant poate fi analizat ca o moleculă gigantică în care fiecare atom de carbon este legat de alți patru atomi de carbon prin intermediul forțelor de legătură covalente, care fac unghiuri tetraedrice între ele. Explicarea teoretică a unei astfel de stări de valență a atomului de carbon se poate realiza uşor dacă se ține cont de faptul că energiile stărilor 2s şi 2p sunt relativ apropiate.

Stării fundamentale a atomului de carbon îi revine configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^2$ şi, având numai doi electroni p neîmperecheați, ne-am aştepta ca atomul de carbon să fie bivalent. În realitate însă, în marea majoritate a combinațiilor sale chimice, el este tetravalent, ceea ce implică participarea a patru electroni, cu spinii paraleli, la formarea legăturilor de valență. Pentru a satisface această condiție, atomul de carbon trebuie adus în starea excitată, cu configurația electronică

$1s^2 2s^1 2p^3$, prin aducerea unui electron din starea 2s în starea 2p.

Atât din rezultatele experimentale cât şi din evaluările teoretice rezultă că pentru trecerea atomului de carbon din starea fundamentală în starea excitată este necesară o energie de 4,2eV. Această energie este supracompensată de energia care se degajă la formarea legăturii cu atomii de hidrogen, clor sau de altă natură şi care este de ordinul a 7eV. Acest proces de pregătire a atomului de carbon pentru a intra în compuşii chimici ca un element tetravalent se numeşte ***hibridizare***. În acest proces de hibridizare este implicat un orbital s şi trei orbitali p şi din acest motiv este numit ***hibridizare*** sp^3 .

În aceste condiţii ne-am aştepta ca atomul de carbon să formeze trei legături de valenţă de un anumit fel şi o a patra de alt fel, deoarece orbitalii sunt direcţionaţi iar orbitalul s este sferic. De asemenea, legăturile p-p ar trebui să formeze între ele unghiuri de 90^o iar legăturile s-p, unghiuri diferite. Nici una din aceste cerinţe nu este confirmată experimental. În majoritatea compuşilor, cele patru legături ale atomului de carbon sunt absolut echivalente şi fac între ele unghiuri constante de $109^o28'$.

Împărţirea categorică a electronilor şi orbitalilor carbonului în electroni şi orbitali atomici s şi p trebuie abandonată. Prin hibridizare electronii şi orbitalii corespunzători îşi uniformizează proprietăţile lor fundamentale şi capătă un caracter mixt (hibrid). Cei patru orbitali ai atomului de carbon sunt descrişi de funcţiile de undă (3.2.12) şi (3.2.13), normate la unitate pe o sferă de rază unitară,

$$\left.\begin{aligned} &|s\rangle = Y_{1,1} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}};\ |p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left(Y_{1,1}+Y_{1,-1}\right) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\sin\theta\cos\varphi;\\ &|p_y\rangle = \frac{-i}{\sqrt{2}}\cdot\left(Y_{1,1}-Y_{1,-1}\right) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\sin\theta\sin\varphi;\ |p_z\rangle = Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\cos\theta. \end{aligned}\right\} \quad (3.3.32)$$

Stările de valenţă ale atomului de carbon $1s^2 2s^1 2p^3$, care se realizează în urma mixării orbitalilor $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ şi $|p_z\rangle$ nu vor mai fi descrise de funcţiile de undă (3.3.32), ci de combinaţiile lineare ale acestora,

$$\left.\begin{aligned} \Psi_1 &= a_1|s\rangle + b_1|p_x\rangle + c_1|p_y\rangle + d_1|p_z\rangle;\\ \Psi_2 &= a_2|s\rangle + b_2|p_x\rangle + c_2|p_y\rangle + d_2|p_z\rangle;\\ \Psi_3 &= a_3|s\rangle + b_3|p_x\rangle + c_3|p_y\rangle + d_3|p_z\rangle;\\ \Psi_4 &= a_4|s\rangle + b_4|p_x\rangle + c_4|p_y\rangle + d_4|p_z\rangle. \end{aligned}\right\} \quad (3.3.33)$$

cărora le vom pune condiţiile să fie normate, ortogonale între ele şi să mijlocească o legătură cât mai puternică. Dacă considerăm primul orbital din (3.3.33) atunci, din condiţia de normare, rezultă,

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1. \quad (3.3.34)$$

Direcţia din spaţiu în care acest orbital are valoarea maximă este arbitrară şi o vom alege de-a lungul diagonalei (111) a unui cub în al cărui centru se află atomul de carbon şi ale cărui laturi sunt paralele

cu axele OX, OY şi OZ (Fig.3.16). Această alegere impune egalitatea coeficienților b_1, c_1, d_1 şi deci,

$$\Psi_1 = a_1|s\rangle + b_1\left(|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle\right), \tag{3.3.35}$$

iar din condiția de normare (3.3.34), avem,

$$a_1^2 + 3b_1^2 = 1. \tag{3.3.36}$$

Pentru direcția diagonalei (111) se pot scrie relațiile,

$$\sin\varphi = \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}};\ \cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}};\ \sin\theta = \sqrt{\frac{2}{3}},$$

şi, ținând cont de (3.3.32), obținem,

$$|p_x\rangle = |p_y\rangle = |p_z\rangle = |s\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \tag{3.3.37}$$

Din relațiile (3.3.35)-(3.3.37), pentru orbitalul de valență, obținem,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \left(a_1 + \sqrt{3} \cdot \sqrt{1 - a_1^2}\right). \tag{3.3.38}$$

Punând condiția ca tăria legăturii să fie maximă,

$$\frac{d\Psi_1}{da_1} = \frac{d}{da_1}\left(a_1 + \sqrt{3} \cdot \sqrt{1 - a_1^2}\right) = 0,$$

se obține imediat $a_1 = \frac{1}{2}$ şi cu relația (3.3.36), găsim $b_1 = \frac{1}{2}$. Astfel, orbitalul de valență Ψ_1 va avea forma,

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \cdot \left(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle\right),$$

Introducând $a_1 = 1/2$ în (3.3.38), pentru valoarea maximă a orbitalului Ψ_1 se obține $\frac{2}{\sqrt{4\pi}}$.

Procedând la fel şi în cazul orbitalilor Ψ_2, Ψ_3 si Ψ_4, obținem sistemul,

$$\left.\begin{aligned}
\Psi_1 &= \frac{1}{2} \cdot \left(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle\right);\\
\Psi_2 &= \frac{1}{2} \cdot \left(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle\right);\\
\Psi_3 &= \frac{1}{2} \cdot \left(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle\right);\\
\Psi_4 &= \frac{1}{2} \cdot \left(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle\right).
\end{aligned}\right\} \tag{3.3.39}$$

Funcțiile (3.3.39) sunt normate şi ortogonale între ele şi fiecare are valoarea maximă

$\frac{2}{\sqrt{4\pi}}$, cea mai mare valoare care poate rezulta din combinația lineară a funcțiilor 2s şi 2p. Astfel, cei patru orbitali de valență sunt echivalenți şi diferă între ei numai prin orientarea în spațiu. Ei sunt orientați în direcțiile (111), $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ şi $(\bar{1}\bar{1}1)$ dintr-un cub (Fig.3.16), adică spre vârfurile unui tetraedru regulat în al cărui centru se află atomul de carbon. Orbitalii fiind orientați spre vârfurile unui tetraedru, hibridizarea se mai numeşte şi ***hibridizare tetraedrică*** sau ***tetragonală*** iar orbitalii se mai numesc şi ***orbitali tetraedrali*** sau ***trigonali***. Energia necesară pentru a aduce atomul de carbon din starea $1s^2 2s^2 2p^2$ în starea $1s^2 2s^1 2p^3$, caracterizată prin funcțiile de undă (3.3.39), este mai mică decât energia care se degajă în urma realizării legăturilor covalente ale atomului de carbon (aflat în starea de valență tetragonală) cu alți patru atomi de hidrogen, clor, carbon sau de altă natură. Patru valențe tetraedrice se pot observa şi în cazul atomilor de Si, Ge sau Sn care în starea fundamentală au configurația electronică ns^2np^2 (n=3,4,5).

Reorganizarea stărilor electronice are loc şi în cazul atomilor din grupele II, III, V, VI şi VII când aceştia formează compuşi chimici cu alți atomi. De exemplu, atomul liber de Be are configurația electronică $1s^2 2s^2$ iar starea de valență $1s^2 2s^1 2p^1$ este determinată de cei doi electroni de pe orbitele periferice care sunt descrise de două funcții de undă ortogonale şi normate pe suprafața sferică de rază unitară,

$$\left.\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left(|s\rangle + |p_x\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}\cdot(1+\sqrt{3}\cdot\cos\theta);\\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left(|s\rangle - |p_x\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}\cdot(1-\sqrt{3}\cdot\cos\theta).\end{aligned}\right\} \qquad (3.3.40)$$

Densitatea de probabilitate, determinată de funcția de undă Ψ_1 din (3.3.40) are o valoare maximă pe direcția axei OZ, iar funcția de undă Ψ_2 are valoarea maximă a densității de probabilitate în sensul opus axei OZ, adică pentru $\theta = 180^o$. Prin urmare, cele două valențe ale Be sunt orientate în sensuri opuse. De exemplu, molecula BeCl, este o moleculă lineară. Hibridizarea, descrisă de funcțiile de undă (3.3.40) se numeşte ***hibridizare diagonală*** (numită, de asemenea, şi ***digonală***) sau sp. Configurația electronică a atomului liber de bor este $1s^2 2s^2 2p^1$ iar în urma formării compuşilor chimici se transformă în $1s^2 2s^1 2p^2$. Astfel, cei trei electroni de valență vor ocupa stările descrise de funcțiile de undă,

$$\left.\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\left(|s\rangle + \sqrt{2}\cdot|p_x\rangle\right);\\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\cdot\left(\sqrt{2}\cdot|s\rangle - |p_x\rangle + \sqrt{3}\cdot|p_y\rangle\right);\\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\cdot\left(\sqrt{2}\cdot|s\rangle - |p_x\rangle - \sqrt{3}\cdot|p_y\rangle\right).\end{aligned}\right\}. \qquad (3.3.41)$$

Hibridizarea, descrisă de funcțiile (3.3.41) se numeşte ***hibridizare trigonală*** sau sp^2. În acest tip de hibridizare unul din orbitalii primari (de exemplu, $|p_z\rangle$) rămâne neschimbat iar mixarea se face numai între orbitalii $|s\rangle$, $|p_x\rangle$ şi $|p_y\rangle$. Cei trei orbitali de legătură $(\Psi_1, \Psi_2$ şi $\Psi_3)$ au valori maxime în planul determinat de OX şi OY şi fac între ei un unghi de 120^o. Astfel, în urma formării

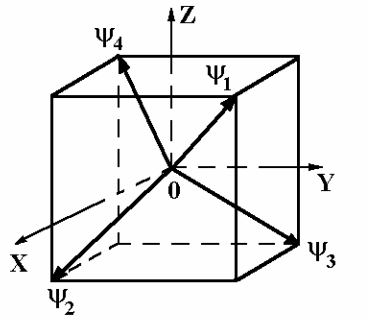


Fig.3.16. Orientarea tetraedrică a legăturilor de valență realizate prin hibridizarea sp^3.

compuşilor chimici sau a cristalelor are loc fenomenul de reorganizare (mixare, hibridizare) a orbitelor electronice ale atomilor liberi. În afară de modificările configurațiilor electronice ale atomilor, discutate mai sus, sunt posibile şi modificări mult mai importante, când electronul unui atom din moleculă se deplasează de la un alt atom, fapt care determină apariția unei legături ionice suplimentare. De exemplu, în unii compuşi chimici (NH_4Cl sau NH_4Br), azotul intră sub forma unui ion pozitiv N^+. Prin trecerea unui electron de la atomul de azot la alți atomi din moleculă se formează ionul pozitiv de azot cu configurația electronică $1s^2 2s^1 2p^3$, care corespunde unui ion tetravalent. Din aceste motive ionul pozitiv de azot poate forma legături covalente cu patru atomi de hidrogen şi o legătură ionică cu ionul negativ de halogen (Cl^- sau Br^-). Cu toate că o astfel de reorganizare a orbitelor electronice se face cu consum de energie, legăturile chimice dintre atomi în moleculă sau în cristale se realizează cu degajarea unei cantități de energie care este mai mare decât cea consumată. Interacțiunea ionică în moleculă sau în cristal este caracterizată de numărul vecinilor care înconjoară fiecare ion. În molecula de NaCl fiecare ion are un singur vecin, în timp ce, în cristalul de NaCl fiecare ion de Na este înconjurat de şase ioni de Cl. În cristalul de CsCl fiecare ion de Cl este înconjurat de opt ioni de cesiu. Atât cristalul de NaCl cât şi cristalul de CsCl pot fi considerate nişte molecule gigantice.

Întrucât apariția interacțiunilor cu caracter ionic are loc în urma deplasării electronilor de la unii atomi la alți atomi din moleculă rezultă că molecula va deveni un dipol electric. În anumite situații, datorită simetriei distribuției spațiale a sarcinilor electrice aceşti dipoli nu se pot realiza. În anumite molecule legăturile dintre atomi nu se realizează printr-o pereche de electroni ci prin două sau trei perechi. Astfel de legături sunt numite ***legături duble*** şi respectiv, ***legături triple***. Un

exemplu tipic de legătură triplă îl constituie molecula de azot N_2, care se poate reprezenta sub forma $N \equiv N$. Aşa cum s-a arătat mai sus, starea de valență a atomului de azot este determinată de stările electronice $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ şi $|p_z\rangle$, care formează trei legături de valență, orientate sub unghiuri drepte, unele în raport cu altele.

Dacă orientăm axa OZ pe direcția dreptei care uneşte doi atomi de azot atunci una din legăturile chimice se formează prin suprapunerea funcțiilor de undă $|p_z\rangle$ de la cei doi atomi. Funcția de undă moleculară corespunzătoare nu depinde de unghiul φ, adică nu se modifică în urma rotațiilor în jurul axei OZ şi în urma reflexiilor în toate planele care trec prin axa OZ. Electronii care formează o astfel de legătură se numesc ***electroni*** σ. Să notăm faptul că electronii care formează o singură legătură între doi atomi sunt întotdeauna electroni σ. Celelalte două perechi de electroni din molecula de azot N_2 formează alte două legături chimice. O pereche de electroni formează legătura chimică prin suprapunerea funcțiilor de undă ale stărilor $|p_z\rangle$ ale celor doi atomi. A doua pereche de electroni, prin suprapunerea funcțiilor de undă $|p_y\rangle$. Funcția de undă a moleculei, formată din orbitalii $|p_y\rangle$, schimbă de semn în urma reflexiilor în planul care trece prin axa OZ, adică prin dreapta care uneşte atomii (când acest plan este perpendicular pe axa OY), deoarece funcția $|p_y\rangle$ conține pe $\sin\varphi$ care schimbă de semn când $\varphi \to -\varphi$. Electronii care formează o astfel de legătură se numesc electroni π. Evident, energia legăturii, realizată de electronii π, este mai mică decât energia de legătură formată de electronii σ (funcțiile de undă se suprapun mai puțin). Perechea de electroni, care se află în starea determinată de funcția de undă formată din funcțiile atomice $|p_x\rangle$, este, de asemenea, o pereche de electroni π, deoarece această funcție schimbă de semn în urma reflexiei în planul perpendicular pe axa OX şi care trece prin linia de legătură.

Atomii de carbon pot forma între ei şi legături duble. O astfel de legătură se observă, de exemplu, în molecula de etilenă C_2H_4. Starea de valență a atomilor de carbon în molecula de etilenă este descrisă de funcțiile de undă,

$$\left.\begin{aligned}
\Psi_1 &= |p_z\rangle;\\
\Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\left(|s\rangle + \sqrt{2}\cdot|p_x\rangle\right);\\
\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\cdot\left(\sqrt{2}\cdot|s\rangle - |p_x\rangle + \sqrt{3}\cdot|p_y\rangle\right);\\
\Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\cdot\left(\sqrt{2}\cdot|s\rangle - |p_x\rangle + \sqrt{3}\cdot|p_y\rangle\right).
\end{aligned}\right\} \qquad (33.42)$$

Legăturile σ, formate de funcțiile Ψ_2, Ψ_3 şi Ψ_4, se află într-un plan perpendicular pe axa OZ şi

fac între ele unghiuri de 120^o. Suprapunerea maximă a funcțiilor de undă $|p_z\rangle$ a celor doi atomi se realizează în cazul când direcțiile densităților electronice maxime ale celor doi atomi sunt paralele. Această condiție asigură stabilitatea structurii plane a moleculei de etilenă.

Între atomii de carbon se poate realiza şi o legătură triplă. Un astfel de exemplu îl constituie molecula de acetilenă cu structura lineară, H–C≡C–H. Legătura triplă dintre atomii de carbon în această moleculă constă dintr-o legătură σ şi două legături π. Starea de valență a atomilor de carbon în molecula de acetilenă este caracterizată de următoarele funcții de undă,

$$\left.\begin{aligned} &\Psi_1 = |p_x\rangle; \quad \Psi_2 = |p_y\rangle; \\ &\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(|s\rangle + |p_z\rangle\right); \\ &\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(|s\rangle - |p_z\rangle\right). \end{aligned}\right\} \qquad (3.3.43)$$

Electronii din stările Ψ_1 şi Ψ_2 formează legături π între atomii de carbon iar electronii din stările Ψ_3 şi Ψ_4 formează câte două legături σ în fiecare atom de carbon. Una din ele este utilizată pentru legarea atomului de hidrogen iar a doua determină formarea legăturii σ între atomii de carbon. Din cele arătate mai sus rezultă că starea de valență a unui atom poate fi diferită în molecule de diferite tipuri. În atomul de carbon, de exemplu, se pot observa trei tipuri de stări de valență:

- patru stări de valență echivalente, orientate spre vârfurile unui tetraedru regulat şi care determină formarea a patru legături σ;
- trei stări de valență, care fac între ele unghiuri de 120^o şi care determină formarea a trei legături σ ce se află în acelaşi plan şi o a patra stare de valență (electronul din starea $|p_z\rangle$), care determină formarea legăturii π;
- două stări de valență, orientate în sensuri opuse, care formează două legături σ şi două stări de valență (cei doi electroni din stările $|p_x\rangle$ şi respectiv, $|p_y\rangle$) ce determină formarea legăturilor π.

3.3.5. LEGĂTURA COVALENTĂ ÎN CRISTALE.

Legătura covalentă în cristale se realizează atunci când atomii vecini îşi pun în comun fiecare câte un electron în aşa fel încât electronii de valență ai acestora să fie distribuiți sub formă de perechi în regiunea dintre doi atomi vecini şi să nu fie transferați de la un atom la altul ca în cazul

legăturii ionice. Aşa cum am văzut mai sus, legătura covalentă în cazul cristalelor, la fel ca în cazul moleculelor, se explică prin existența forțelor de schimb, care apar prin suprapunerea funcțiilor de undă ale electronilor celor doi atomi, spinii celor doi electroni puşi în comun fiind antiparaleli.

Un exemplu tipic în acest sens este diamantul unde fiecare atom de carbon îşi pune cei patru electroni de valență, $2s^1 2p^3$, aflați în starea de hibridizare sp^3, cu electronii celor patru atomi vecini mai apropiați, formând legături covalente sub formă de perechi de electroni cu spinii antiparaleli. Legăturile covalente în cristale sunt puternic orientate, adică densitatea de sarcină electronică este maximă de-a lungul liniilor ce unesc perechile de atomi. Pentru diamant aceste linii constituie muchiile unui tetraedru regulat.

Problema calculării legăturii chimice în cristale se rezolvă prin procedeul universal. În acest scop trebuie rezolvată ecuația lui Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, pentru cristal. Cum numărul atomilor din cristal este foarte mare, rezolvarea practică a acestei ecuații este imposibilă. Dacă se ține cont de simetria de translație a cristalului atunci problema se poate simplifica mult. Potențialul cristalului, care intră în hamiltonianul $\hat{H}$, este periodic şi deci, $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{r}_n)$, unde $\vec{r}_n$ este un vector de translație oarecare al rețelei cristaline. Pe de altă parte, funcția de undă Ψ, din aceleaşi motive, se poate reprezenta ca o sumă de funcții Bloch, $\Psi = \varphi_k(\vec{r}) \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})]$, unde $\vec{k}$ este vectorul de undă al electronului în rețeaua reciprocă. O astfel de analiză conduce la teoria benzilor energetice în cristal, care permite determinarea intervalelor de energii permise pentru electronii din cristal. Această metodă este generală şi, evident, se poate utiliza nu numai pentru legătura covalentă ci şi pentru cea ionică sau metalică.

Comportarea electronilor în cristal şi interacțiunea lor cu rețeaua cristalină sunt determinate de natura lor ondulatorie. În acest caz pot să apară fenomene care, în esență, sunt similare cu cele care se observă la difracția fasciculelor de electroni care cad din exterior pe cristal. Electronii liberi din cristal, de asemenea, vor suferi fenomenul de reflexie pe planele cristaline, fapt care determină o particularitate fundamentală în comportarea lor şi anume că nu toate valorile energiei,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*},$$

sunt permise. Valorile permise ale vectorului de undă $\vec{k}$ sunt limitate în spațiul rețelei reciproce de suprafețe poliedre, numite zone Brillouin. Aşa cum vom vedea în continuare, în interiorul zonelor Brillouin, vectorii $\vec{k}$ au valori cvasicontinui (numărul vectorilor în interiorul unei zone Brillouin este egal cu numărul atomilor din cristal), iar energia este o funcție cvasicontinuă de $\vec{k}$. Metodele matematice, care sunt utilizate pentru rezolvarea ecuației lui Schrödinger, depind într-o măsură foarte mare de natura legăturilor chimice din cristal. Dacă legătura electronilor cu atomii este puternică, ca în cazul cristalelor ionice sau covalente, atunci aceste metode sunt apropiate de cele utilizate pentru analizarea legăturii covalente în molecule. În metale însă, când o parte din electroni sunt complet delocalizați, apare posibilitatea de a utiliza şi alte metode. În toate cazurile, potențialul rețelei cristaline se poate scrie ca o sumă de potențiale atomice,

$$V(\vec{r}) = \sum V_a(\vec{r} + \vec{r}_n),$$

iar suprapunerea reciprocă a potențialelor atomice V_a va determina, în ultimă instanță, caracterul distribuției spațiale a electronilor de legătură dintre atomi. Mai departe, potențialul rețelei poate fi descompus în serie Fourier,

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp\left[i(\vec{k}\cdot\vec{r})\right],$$

şi astfel se poate obține un sistem de ecuații pentru funcțiile de undă Ψ, coeficienții Fourier $V_{\vec{k}}$ ai potențialului cristalin şi valorile energiei $E(\vec{k})$. În evaluările care se fac sunt foarte utile simplificările care rezultă din ipoteza că orbitele interne ale atomilor în cristal nu suferă modificări şi că joacă un rol important numai forma potențialului dintre atomi, care se modifică lent cu distanța. Calculul structurii benzilor energetice şi a funcțiilor de undă ale electronilor în cristalele covalente se realizează după schema prezentată mai sus. Ținând cont de faptul că legătura covalentă se realizează cu ajutorul electronilor localizați pe orbitalii moleculari dintre perechile de atomi vecini, o aproximație foarte bună se poate realiza prin reprezentarea funcțiilor de undă atomice ca o combinație lineară de funcții sferice, de forma (3.2.2). Ansamblul electronilor din cristal, care participă la realizarea legăturilor covalente, se presupune că este distribuit pe orbitalii,

$$\Psi_i = \sum_p C_{ip}\Psi_p,$$

unde i reprezintă numărul orbitalilor moleculari, p este numărul orbitalilor atomici, iar C_{ip} sunt coeficienții care exprimă ponderea orbitalilor atomici în orbitalii moleculari. Într-adevăr, caracteristicile legăturilor tetraedrice, specifice legăturilor C - C, în moleculele organice sau în diamant, sunt foarte apropiate. Legături tetraedrice similare se realizează şi în cristalele de Ge, Si cât şi în compuşii semiconductori $A^{III}B^{V}$ sau $A^{II}B^{VI}$, unde au deja un pronunțat caracter de legătură acceptor-donor.

În cazul cristalelor covalente structura nivelelor energetice ale electronilor se realizează în aşa fel încât pentru a excita un electron din banda energetică complet ocupată (bandă de valență) în bandă energetică liberă (banda de conducție) este necesară o energie destul de mare. Această energie (lărgimea benzii energetice interzise), pentru diamant, este de 5,4eV, iar pentru semiconductorii obişnuiți este de ordinul a $1 \div 2eV$.

Pentru evaluarea energiei legăturilor covalente se pot utiliza atât metode semiempirice cât şi metoda aproximării calculelor exacte pentru potențialul de interacțiune prin curbe ca cele din figura 3.5. Forțele de atracție pot fi descrise destul de bine printr-un termen de forma $A\cdot r^{-m}(m=4)$. Odată cu micşorarea distanței r dintre atomi şi trecerea prin minim (fig.3.5), vor creşte foarte rapid forțele de respingere, cauzate de respingerea electrostatică a nucleelor şi respectiv, a electronilor de la atomi diferiți. Forțele de respingere se pot aproxima printr-o expresie de forma $B\cdot r^{-n}(n=6\div 9)$ şi atunci, pentru energia potențială totală de interacțiune, în cazul legăturilor covalente, se poate utiliza formula,

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \qquad (3.3.44)$$

unde $m = 4$ şi $n = 6 \div 9$. Calculele efectuate cu ajutorul mecanicii cuantice conduc la un potențial de respingere exponențial şi atunci, energia potențiala de interacțiune dintre doi atomi, se poate scrie sub forma,

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right); \quad m = 4, \tag{3.3.45}$$

unde ρ este o constantă. Din condiția de minim,

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_e} = 0,$$

se determină distanța de echilibru r_e şi energia $u_e(r_e)$. Introducând aceste valori în formula (3.3.45), obținem,

$$u(r) = \frac{u_e}{1-\frac{r_e}{m\rho}} \cdot \left[-\frac{r^{m+1}}{m\rho} \cdot \frac{1}{r^m} + \exp\left(\frac{r_e - r}{\rho}\right)\right]. \tag{3.3.46}$$

Formulele empirice de forma (3.3.44) sau (3.3.46) exprimă dependența energiei potențiale de interacțiune numai în funcție de distanța interatomică. Cum pentru legătura covalentă este caracteristică orientarea în spațiu, determinată de o energie corespunzătoare de deformare a unghiurilor de valență, rezultă că la energia legăturii covalente vom avea o contribuție suplimentară.

3.3.6. LEGĂTURA METALICĂ.

În cazul legăturilor covalente, aşa cum rezultă din cele arătate mai sus, are loc atât o suprapunere a funcțiilor de undă, care corespund electronilor de pe orbitele periferice, cât şi o redistribuire a electronilor pe stările energetice în aşa fel încât orbitalii acestor electroni sunt localizați, în principal, în regiunea dintre doi atomi vecini. În acest fel, nivelele energetice discrete ale atomilor liberi se vor modifica şi vor forma în cristal o bandă energetică cvasicontinuă, complet ocupată cu electroni.

Natura legăturii metalice este similară cu cea covalentă, dar caracterul localizării electronilor se modifică substanțial. În cazul atomilor de metal orbita electronică periferică este ocupată cu un număr mic de electroni şi, în plus, energia de îndepărtare a electronilor (energia de ionizare I^+), care poate fi privită ca o măsură a stabilității orbitelor electronice, este mică (v. tabelul din Anexa I). De regulă, orbitele periferice ale acestor atomi au simetrie sferică (orbite s) şi raze destul de mari. În urma apropierii atomilor şi formării cristalelor de metal are loc suprapunere a unui număr mare de orbite ale vecinilor de ordinul întâi. De exemplu, în metalele cu rețea cubică cu fețe centrate se suprapun cel puțin 12 orbite ale vecinilor de ordinul întâi pentru fiecare atom.

Din aceste motive, noțiunea de localizare a electronilor periferici în vecinătatea unui atom sau în spațiul dintre doi atomi îşi pierde semnificația şi întregul sistem de atomi va fi descris de o funcție de undă, comună pentru tot cristalul şi se va caracteriza prin valori relativ uniforme pe întreg

cristalul. O astfel de imagine a forțelor de legătură corespunde reprezentărilor clasice ale teoriei electronice cu privire la prezența "gazului" de electroni liberi. În fiecare legătură covalentă, perechea de electroni care asigură legătura este localizată în spațiul dintre doi atomi, în timp ce în metale, electronii care asigură legătura metalică sunt liberi şi se pot deplasa în tot cristalul. Legătura metalică, spre deosebire de legătura covalentă, nu este o legătură saturată sau orientată.

Fiecare atom de metal tinde să formeze un număr cât mai mare de legături şi, din aceste motive, întâlnim cristale metalice cu o împachetare compactă a atomilor. Acest lucru se explică prin faptul că energia de interacțiune coulombiană a sarcinilor pozitive şi negative, când acestea din urmă sunt dispuse uniform în spațiu, este cu atât mai mică cu cât primul număr de coordinație este mai mare.

În metal electronii de valență sunt "liberi", se pot deplasa uşor în cristal şi nu aparțin unui anumit atom. Rețeaua cristalină în nodurile căreia se află ionii pozitivi ai metalului este cufundată în "gazul" de electroni "liberi". Conform modelului lui Bloch, cristalul de metal este aproximat printr-un sistem alcătuit dintr-un subsistem de ioni pozitivi, care formează o structură cristalină periodică (şi care execută oscilații mici în jurul pozițiilor lor de echilibru) şi dintr-un subsistem de electroni de valență, care ocupă spațiile dintre ioni, putându-se mişca "liberi" (cvasiliberi) în cristal. Principalele proprietăți ale metalelor pot fi studiate în cadrul unei teorii cuantice a celor două subsisteme de particule precum şi a interacțiunilor care au loc între acestea. În cadrul unui astfel de model pot fi explicate principalele proprietăți fizice ale metalelor (prezența electronilor cvasiliberi, conducția electronică, luciul metalic, etc.).

În metodele de calcul pentru energia rețelei cristaline sunt utilizate diferite modele. Cum rolul esențial în formarea rețelei cristaline îl au numai electronii de pe orbitele periferice, putem considera potențialul rețelei ca fiind egal cu suma potențialelor tuturor ionilor, cu orbite electronice completate, în câmpul cărora se mişcă electronii de conducție (aproximația unielectronică). Dacă împărțim volumul rețelei metalice în celule (poliedre) Wigner-Seitz, atunci putem considera că în interiorul lor potențialul ionului are o simetrie sferică iar în exterior se modifică foarte puțin, având o valoare practic constantă. Rezolvând ecuația lui Schrödinger şi punând condițiile de continuitate la suprafața poliedrului Wigner-Seitz se poate găsi soluția generală a problemei. În aproximația unielectronică este neglijată interacțiunea determinată de respingerea electrostatică dintre electronii liberi. Există multe alte metode, mai complicate, în care aceste efecte (cât şi interacțiunea de schimb sau efectele de spin) sunt luate în considerație.

Pentru energia de legătură, raportată la o singură particulă, se obține o relație de forma,

$$u(r) = u_0 - u_A + u_1(r) + u_3(r) + u_4(r). \qquad (3.3.47)$$

În această relație $u_0 - u_A$ reprezintă diferența dintre marginea inferioară a benzii de conducție şi energia atomului liber şi este determinată, în principal, de potențialul rețelei cristaline. Conform principiului lui Pauli, numai doi electroni pot avea energia u_0 şi din acest motiv energia medie a electronilor va creşte cu,

$$u_1(r) = \frac{m_0}{m^*} \cdot \frac{30}{(r/a_B)^2}, \ \text{eV}$$

unde m_0 este masa electronului liber iar m^* este masa efectivă. Energia de interacțiune a gazului

electronic cu ionii din nodurile rețelei cristaline se poate scrie sub forma,

$$u_2(r) = \frac{16,3}{(r/a_B)}\ ,\quad \text{eV}.$$

Interacțiunii de schimb a electronilor cu spinii identici îi corespunde energia de schimb,

$$u_3(r) = -\frac{12,4}{(r/a_B)}\ ,\quad \text{eV}.$$

Din această relație rezultă că probabilitatea de a găsi un electron în vecinătatea altui electron cu acelaşi spin este foarte mică. La evaluarea energiei totale, raportată la o singură particulă, trebuie să se mai țină cont şi de energia de corelație dintre electronii de conducție. Într-adevăr, în modelul Hartee-Fock, la calculul energiei de schimb nu sunt incluşi decât electronii cu spinii paraleli. În aceste condiții mişcarea electronilor cu spinii antiparaleli rămâne necorelată. Calculul energiei de corelație se poate face în cadrul modelului plasmei cuantice (Bohm şi Pines) şi conduce la următoarea expresie pentru energia de corelație pe particulă,

$$u_4(r) = -(1,485 - 0,424 \cdot \ln(r/a_B))\ ,\quad \text{eV}.$$

Dacă presupunem că $m^* = m_0$ şi introducem expresiile de mai sus pentru $u_1(r)$, $u_2(r)$, $u_3(r)$ şi $u_4(r)$ în formula (3.3.47), obținem,

$$u(r) = (u_0 - u_A) - 1,485 + \frac{3,9}{(r/a_B)} + \frac{30}{(r/a_B)^2} + 0,424 \cdot \ln(r/a_B),\ \text{eV}. \qquad (3.3.48)$$

Evaluările cu ajutorul acestei relații dau rezultate foarte bune în cazul cristalelor metalice monovalente. De exemplu, pentru cristalul de Na, $(u_0 - u_A) = -3,09\text{eV}, (r/a_B) = 3,96$ şi introducând aceste valori în (3.3.48), pentru energia de coeziune, raportată la un singur atom, se obține valoarea $u_e = -1,09\text{eV}$, iar valoarea măsurată experimental este $u_e = -1,13\text{eV}$. Prin urmare, concordanța poate fi considerată foarte bună dacă ținem cont de aproximațiile făcute.

Din cele prezentate mai sus rezultă că legătura metalică este în mare măsură datorată diminuării energiei cinetice a electronilor de valență din metal, în comparație cu atomul liber. Ea este determinată de o delocalizare puternică a electronilor de valență şi poate fi considerată ca o generalizare a legăturii covalente. Legătura metalică nu are caracteristici direcționale şi nu este saturată. Valoarea energiei de legătură a metalelor variază între 0,5 şi 10eV/atom, fiind mai mică la metalele alcaline care au punctul de topire mai scăzut şi este mai mare la metalele de tranziție, care au punctul de topire ridicat.

Remarcăm faptul că legăturile chimice, analizate până în prezent (covalentă, ionică şi metalică), sunt legături puternice, apropiate ca valori şi care determină distanțe interatomice relativ mici şi comparabile între ele. În majoritatea compuşilor chimici, legătura chimică are un caracter complex, întrunind caracteristici specifice legăturilor covalente, ionice sau metalice, având un caracter intermediar. Există o clasă de compuşi chimici foarte importantă, cu proprietăți specifice semiconductorilor, care se formează având la bază elementele P, S, Se, Ge, Si, Ga, In, As, Sb,

Te, etc. şi în care legătura chimică poate întruni caracteristici specifice legăturilor covalente, metalice sau chiar ionice.

De asemenea, subliniem faptul că multe substanțe, care în condiții normale au proprietăți specifice izolatorilor sau semiconductorilor, odată cu creşterea presiunii pot suferi tranziții de fază în urma cărora pot avea proprietăți fizice specifice metalelor. În aceste condiții, evident, şi legăturile chimice vor avea caracter metalic, deoarece presiunea externă face ca atomii să se apropie unii față de alții iar orbitele periferice ale acestora se întrepătrund. Prin urmare, va avea loc fenomenul de punere în comun a electronilor de valență iar spectrul energetic se va modifica. De exemplu, banda de valență se poate uni cu banda de conducție. Astfel, Te devine metal la presiunea de $\approx 40\text{kbar}$, Ge la $\approx 16\text{kbar}$, iar InSb la $\approx 20\text{kbar}$.

3.3.7. FORȚELE DE LEGĂTURĂ VAN DER WAALS.

Pentru a înțelege natura forțelor de legătura Van der Waals trebuie, mai întâi, clarificată prezența în atomi a dipolilor electrici. În atomii liberi, centrul de greutate al sarcinii negative coincide cu centrul de greutate al sarcinii pozitive şi deci, nu vor avea momente electrice dipolare. În câmpul electric de intensitate E atomul se va polariza şi va avea momentul dipolar indus,

$$\mu = q \cdot x = \alpha \cdot E, \tag{3.3.49}$$

unde x este brațul dipolului format de sarcinile q iar α este polarizabilitatea electronică. Pentru deplasări mici ale sarcinilor q apare o forță cvasielastică de readucere a sarcinilor în poziția inițială,

$$k \cdot x = q \cdot E. \tag{3.3.50}$$

Din (3.3.49) şi (3.3.50), pentru coeficientul de legătură obținem,

$$k = \frac{q^2}{\alpha} \cdot \tag{3.3.51}$$

Dacă câmpul extern nu mai acționează asupra atomului, atunci apar oscilații armonice electrice cu frecvența,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{q^2}{\alpha m} \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{3.3.52}$$

unde m este masa sarcinii care oscilează. Astfel, atomii liberi pot fi considerați nişte dipoli electrici care oscilează. Datorită naturii cuantice a acestor dipoli ei vor avea, la zero absolut, energia $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ şi un moment electric dipolar care oscilează continuu cu aceeaşi frecvență ν. Momentul electric dipolar al atomului, mediat în timp, va fi egal cu zero. Dacă sunt însă apropiați doi atomi identici (doi oscilatori) ei vor interacționa şi se va ridica degenerarea în raport cu frecvența de oscilație. Frecvența inițială se va despica în două frecvențe $\nu \pm \Delta\nu$. Cum energiile oscilațiilor sunt

proporționale cu frecvențele de oscilație rezultă că într-un sistem de doi oscilatori care interacționează apar două nivele energetice: unul mai ridicat şi altul mai coborât în raport cu energia medie a celor doi oscilatori. Apariția nivelului energetic mai coborât înseamnă în acelaşi timp şi apariția unor forțe de atracție între cei doi atomi neutri din punct de vedere electric. Aceasta este natura forțelor de atracție Van der Waals care, pe măsură ce atomii se apropie, sunt echilibrate de forțele de respingere. În continuare să calculăm energia celor doi oscilatori la zero absolut când aceştia se află la distanța r unul față de celălalt. Dacă x_1 şi x_2 sunt deplasările momentane ale sarcinilor iar p_1 şi p_2 sunt impulsurile celor doi oscilatori atunci energia totală E_0 va fi egală cu suma energiilor celor doi oscilatori,

$$E_0 = E_1 + E_2; \qquad E_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{qx_i^2}{2m} \quad , \quad (i = 1, 2). \tag{3.3.53}$$

Energia electrostatică de interacțiune a oscilatorilor va fi,

$$\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{r + x_1 + x_2} - \frac{1}{r + x_1} - \frac{1}{r + x_2} \right] \cong \frac{2q^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{r^3} \cdot \tag{3.3.54}$$

Primii doi termeni din membrul stâng reprezintă energia de respingere a sarcinilor pozitive şi respectiv, negative iar ultimii doi termeni reprezintă energia de atracție a sarcinilor de semne opuse. Dacă deplasările x_1 şi x_2 sunt mici în raport cu distanța r dintre nucleele celor doi atomi atunci, utilizând descompunerea,

$$\frac{1}{r + x} = \frac{1}{r} - \frac{x}{r^2} + \frac{x^2}{r^3} + \dots ,$$

şi limitându-ne numai la termenii de ordinul al doilea, obținem membrul drept din relația (3.3.54). Astfel, energia totală a celor doi oscilatori care interacționează va fi,

$$E = \frac{1}{2m} \cdot (p_1^2 + p_2^2) + \frac{q^2}{2\alpha} \cdot (x_1^2 + x_2^2) + \frac{2q^2 x_1 x_2}{r^3} \cdot \tag{3.3.55}$$

În relația (3.3.55) apare un termen de interferență în care intră produsul coordonatelor x_1 şi x_2. Pentru a clarifica semnificația fizică a modificărilor produse în comportarea celor doi oscilatori vom încerca să separăm variabilele şi să îndepărtăm termenul de interferență. Acest lucru se poate realiza prin transformarea coordonatelor x_1 şi x_2 în coordonatele normale x_s şi x_a cu ajutorul relațiilor,

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (x_1 + x_2), \qquad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (x_1 - x_2).$$

În aceste coordonate, pentru impulsurile $p = m\frac{dx}{dt}$, obținem expresiile,

$$p_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (p_1 + p_2), \quad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (p_1 - p_2),$$

iar pentru energia sistemului de doi oscilatori vom avea,

$$E = \frac{1}{2m} \cdot (p_s^2 + p_a^2) + \frac{q^2}{2\alpha} \cdot (x_s^2 + x_a^2) + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \cdot (x_s^2 - x_a^2) \cdot$$

Această expresie poate fi adusă la o formă similară cu (3.3.53),

$$E = \left[\frac{p_s^2}{2m} + \left(\frac{q^2}{2\alpha} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \right) \cdot x_s^2 \right] + \left[\frac{p_a^2}{2m} + \left(\frac{q^2}{2\alpha} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \right) \cdot x_a^2 \right], \qquad (3.3.56)$$

Această relație reprezintă suma energiilor a doi oscilatori care nu interacționează şi care au frecvențele proprii,

$$\nu_{s,a} = \frac{1}{2\pi} \cdot \left[\frac{q^2}{\alpha m} \cdot \left(1 \pm \frac{2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \nu \cdot \left[1 \pm \frac{2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (3.3.57)$$

Interacțiunea de interferență a doi oscilatori transformă frecvența monocromatică inițială într-un dublet $\nu \pm \Delta\nu$. Frecvența mai înaltă corespunde frecvenței inițiale modificate, iar frecvența mai coborâtă defineşte perioada de transfer a energiei de la un oscilator la altul (viteza schimbului de energie). Aceste fenomene de interferență, cu transfer periodic de energie de la un oscilator la altul, sunt uşor de observat şi în experiențele de mecanică cu două pendule cuplate. Energia totală a celor doi oscilatori, la zero absolut, va fi,

$$E = \frac{1}{2} h\nu_s + \frac{1}{2} h\nu_a =$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi\varepsilon_0 r^3} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{\alpha}{2\pi\varepsilon_0 r^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \cong h\nu \left[1 - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \right)^2 \right]. \qquad (3.3.58)$$

Din această relație rezultă că energia de zero a oscilatorilor, în urma interacțiunii lor, se micşorează cu o valoare care este invers proporțională cu puterea a şasea a distanței dintre oscilatori. Acest fapt determină apariția unei forțe de atracție între oscilatori a cărei mărime depinde de polarizabilitatea electronică a atomilor. Aceste forțe de atracție mai sunt numite şi forțe de dispersie şi nu sunt direcționate sau saturate. Din aceste motive cristalele gazelor inerte au o simetrie înaltă (structura cubică cu fețe centrate), la fel ca în cazul unor metale. Astfel, aşa cum rezultă din (3.3.58), interacțiunea de dispersie determină o energie potențială de interacțiune între atomii neutri de forma,

$$u_1(r) = -\frac{K_1}{r^6}, \qquad (3.3.59)$$

unde K_1 este o constantă.

Dacă moleculele au un moment dipolar constant, atunci interacțiunea dintre aceşti dipoli poate fi descrisă clasic, în cadrul interacțiunilor dipol-dipol. Această interacțiune are ca efect apariția unor forțe de atracție care au ca rezultat orientarea dipolilor şi micşorarea agitației termice a acestora. Energia potențială de interacțiune dipol-dipol este descrisă de o relație de forma,

$$u_2(r) = -\frac{K_2}{r^6}, \tag{3.3.60}$$

unde $K_2 \approx \mu^4$ şi deci acest tip de interacțiune este cu atât mai puternică cu cât momentul dipolar constant al moleculelor este mai mare (de exemplu, în cazul moleculelor de H_2O sau NH_3).

Un alt tip de interacțiune intermoleculară, care poate aduce o oarecare contribuție la forțele de coeziune, este aşa-numitul efect de inducție, care ține cont de posibilitatea polarizării reciproce a moleculelor, adică de posibilitatea inducerii dipolilor. Energia potențială de interacțiune în acest caz are forma,

$$u_3(r) = -2\alpha \cdot \left(\frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{K_3}{r^6}, \tag{3.3.61}$$

unde constanta K_3 este proporțională cu μ^2 şi α. În cazul când se ține cont şi de interacțiunile multidipolare pot să apară în energia de interacțiune şi termeni proporționali cu r^{-8} sau r^{-10}. La distanțe mici între atomi sau molecule încep să se manifeste forțe de respingere care au o comportare exponențială cu distanța. Astfel, ținând cont de relațiile (3.3.59), (3.3.60) şi (3.3.61), pentru descrierea interacțiunilor slabe dintre atomi şi molecule se poate utiliza relația,

$$u(r) = u_1(r) + u_2(r) + u_3(r) = -\frac{A}{r^6} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \tag{3.3.62}$$

care are aceeaşi formă cu (3.3.45), unde acum m=6, iar constantele A, B, şi ρ au alte valori şi semnificații fizice.

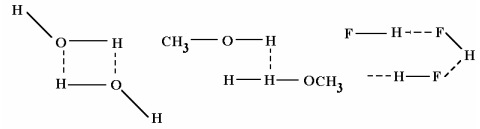
Ponderea unui anumit tip de interacțiune (din cele trei) la energia de coeziune intermoleculară este determinată de mărimea momentului dipolar şi de polarizabilitatea α a moleculelor. Astfel, în cazul moleculelor cu moment dipolar mic sau în absența acestuia (din această grupă fac parte majoritatea compuşilor organici), energia de coeziune este determinată în principal de forțele de dispersie. Formula (3.3.62) se poate scrie sub forma (3.3.46) după ce se introduce distanța de echilibru r_e şi energia minimă $u_e(r_e)$. Distanța caracteristică în cazul forțelor Van der Waals este de ordinul $r_e \approx 3 \div 4\text{Å}$, adică de aproape două ori mai mare decât în cazul legăturilor covalente sau metalice. În acelaşi timp, termenul exponențial de repulsie dă o dependență destul de rapidă în partea stângă a curbei de interacțiune (Fig.3.5, curba b) şi deci apropierea atomilor sau moleculelor va fi drastic limitată în cazul interacțiunilor Van der Waals. Acest fapt ne permite să introducem noțiunea de raze intermoleculare. Forțele Van der Waals de interacțiune intermo-leculară sunt mult mai slabe decât forțele covalente, ionice sau metalice. Ele mai sunt numite şi forțe slabe

(iar uneori - reziduale) de interacțiune în contrast cu celelalte trei tipuri de forțe de coeziune. Aceste forțe scad rapid cu distanța iar minimul relației (3.3.62) este mult mai puțin adânc decât în cazul legăturilor tari. Din aceste motive, distanțele interatomice (pentru o anumită pereche de atomi), în cristalele cu legături slabe, au o dispersie a valorilor mult mai mare decât în cazul cristalelor cu legături tari.

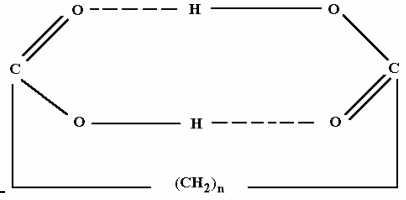
3.3.8. LEGĂTURA DE HIDROGEN.

Ținând cont de faptul că hidrogenul neutru are un singur electron rezultă că el ar trebui să formeze o legătură covalentă numai cu un singur atom de altă natură. Se ştie însă ca în anumite condiții un atom de hidrogen este atras prin forțe destul de puternice către doi atomi, formând ceea ce se numeşte ***legătura de hidrogen*** (legătura hidrogenoidă sau puntea de hidrogen) între cei doi atomi, cu o energie de legătură de ordinul a 0,1eV. Se presupune că legătura de hidrogen are un caracter ionic şi se realizează, de regulă, numai între atomi foarte electronegativi (de exemplu, F, O, şi N). În forma ionică extremă a legăturii de hidrogen, atomul de hidrogen cedează electronul său celuilalt atom din moleculă iar protonul participă la formarea legăturii de hidrogen. Cum protonul are dimensiuni foarte mici, el va permite să se apropie de el numai doi vecini imediați deoarece atomii adiacenți protonului sunt atât de apropiați încât un al treilea nu se mai poate apropia. Astfel, legătura de hidrogen poate lega numai doi atomi de unde rezultă şi denumirea de ***punte de legătură*** sau ***punte de hidrogen***. De remarcat faptul că în puntea de hidrogen indicele de coordinație al hidrogenului este întotdeauna egal cu doi. În reprezentările formulelor chimice legătura de hidrogen este simbolizată printr-o linie punctată (de exemplu, $H\cdots\cdots X$, unde X este atomul cu care se realizează legătura de hidrogen). Legătura de hidrogen se întâlneşte frecvent în aşa numitele lichide asociate (apa, alcoli, carboxiacizi,...), precum şi în numeroase cristale. Exemplele următoare,

ilustrează această legătură, unde, spre deosebire de legăturile covalente, legăturile de hidrogen au fost reprezentate prin linii punctate. Produşii de asociere pot fi cicluri (apa, fenol,...) sau lanțuri (acidul florhidric, fibrele poliamidice,...). Legăturile de hidrogen pot fi intermoleculare, ca în exemplul de mai sus, sau intramoleculare, când se realizează în interiorul aceleiaşi molecule ca în exemplul,



Legătura de hidrogen este, în general, mai lungă decât legătura covalentă corespunzătoare. Astfel, în $(HF)_6$ gazos, studiile de difracție electronică pentru legătura $H–H$ dau o lungime de $1Å$ în timp ce, pentru legătura $H\cdots\cdots F$, conduc la lungimea de $1{,}55Å$. Energia legăturii de hidrogen este mică (între 2 şi 10kcal/mol), cu excepția legăturii din cristalul de KHF_2, unde are valoarea de



23kcal/mol.

Formarea legăturii de hidrogen este determinată, în mare măsură, de forțele de natură electrostatică. Astfel, pentru formarea complexului stabil $[FHF]^-$, protonul de hidrogen, în care sarcina electrică pozitivă este concentrată pe o suprafață foarte mică, va atrage un anion F^- până la distanța internucleară de echilibru, egală cu raza anionului (Fig.3.17) şi, în mod asemănător, va atrage un al doilea anion. Un al treilea anion (reprezentat în figura 3.17 prin linie punctată) nu se mai poate apropia de proton, deoarece va fi împiedicat prin contactul cu ceilalți anioni. În cadrul teoriei electrostatice a legăturii de hidrogen se pune în evidență caracterul ionic pronunțat al legăturii $H\cdots\cdots X$ şi intensificarea ei odată cu creşterea numărului de electroni liberi (neparticipanți) din stratul de valență al atomului X. Astfel se explică că energia legăturii de hidrogen variază în ordinea: $H\cdots\cdots N$, $H\cdots\cdots O$, $H\cdots\cdots F$. Într-adevăr, în amoniac atomul de azot are numai doi electroni liberi (neparticipanți) are o energie de coeziune mai mare decât legătura $H\cdots\cdots Cl$, deşi anionii au acelaşi număr de electroni neparticipanți. Legătura de hidrogen constituie o parte importantă din interacțiunea care are loc între moleculele de H_2O şi este răspunzătoare, împreună cu interacțiunea electrostatică a momentelor dipolare electrice, de proprietățile fizice interesante ale apei şi gheții. Legătura de hidrogen determină aranjarea geometrică a mole-culelor proteice şi este răspunzătoare, de exemplu, de polimerizarea fluorurii de hidrogen şi a acidului formic. Ea este importantă în anumite cristale feroelectrice ca hidrofosfatul de potasiu sau în genetica moleculară unde controlează, în parte, împerecherea posibilă între două filamente ale moleculei de ADN.

Într-adevăr, în amoniac atomul de azot are numai doi electroni liberi (neparticipanți) pe când atomul de oxigen, în apă, are patru asemenea electroni iar fluorul are şase în HF. Electronegativitățile atomilor favorizează, la rândul lor, formarea legăturii de hidrogen. De exemplu, legătura $H\cdots\cdots F$

3.4. ENERGIA REȚELEI CRISTALINE.

Energia totală a unui sistem izolat de particule poartă denumirea de ***energie internă***. Energia internă a unui cristal constă din:

a. ***Energia rețelei cristaline*** U_R, care depinde de natura forțelor care acționează între particulele structurale. Valoarea numerică a acestei energii este egală cu energia necesară pentru a descompune cristalul de volum V în unitățile structurale "libere", din care este constituit. Prin particule "libere" înțelegem particulele care se află la distanțe mari unele față de altele în aşa fel încât să nu interacționeze între ele şi să putem considera că energia potențială de interacțiune este egală cu zero. Energia rețelei cristaline este negativă şi depinde de volumul cristalului, adică $U_R = U_R(V)$, iar cum volumul V depinde de temperatură, rezultă că va depinde indirect şi de temperatură. Uneori energia rețelei cristaline este definită ca fiind egală cu energia E_R, care se degajă la formarea rețelei cristaline din unitățile structurale nodale, separate inițial la infinit. Potrivit acestei definiții vom avea,

$$U_R = -E_R . \qquad (3.4.1)$$

b. ***Energia vibrațiilor rețelei cristaline*** U_V, care depinde atât de volumul cât şi de temperatura la care se află cristalul şi constă din energia cinetică a unităților structurale (atomi, ioni, molecule), care oscilează, cât şi din energia potențială față de pozițiile lor de echilibru.

c. ***Energia defectelor structurale*** ale rețelei cristaline cât şi energia gazului electronic din rețea sau energia undelor de spin pot, de asemenea, aduce o anumită contribuție la energia totală a rețelei cristaline. Ținând cont de faptul că forțele de coeziune determină contribuția cea mai importantă la energia internă a cristalului noi ne vom ocupa în continuare numai de prima contribuție şi anume de energia rețelei cristaline.

3.4.1. CALCULAREA ENERGIEI REȚELEI CRISTALINE.

Ținând cont de faptul că energia liberă a unui cristal este determinată, în principal, de energia rețelei cristaline rezultă că din condiția de minim $\delta U_R = 0$ s-ar putea determina pozițiile de echilibru ale atomilor într-un anumit tip de rețea cristalină (la $T = 0^oK$). Cum determinarea pozițiilor de echilibru ale atomilor în cristal este o problemă foarte complicată, de regulă, pentru a calcula energia rețelei cristaline se presupune că distanțele interatomice sunt cunoscute. O astfel de abordare a problemei are dezavantajul că nu poate da informații cu privire la tranzițiile de fază sau polimorfismul stării solide.

Calcularea energiei de coeziune a cristalelor prin metodele mecanicii cuantice este, de asemenea, o problemă destul de complicată. Un astfel de calcul se simplifică foarte mult în cazul cristalelor cu compoziție chimică simplă şi în care predomină un singur tip de legătură. În plus, dacă se presupune că energia de interacțiune dintre perechile de atomi este aditivă iar forțele de interacțiune interatomică au o simetrie sferică atunci, ținând cont de (3.3.6) sau (3.3.44), pentru potențialul de interacțiune dintre o pereche de atomi sau ioni (i şi j), putem scrie expresia,

$$u_{ij} = -\frac{A}{r_{ij}^m} + \frac{B}{r_{ij}^n}\ , \qquad (3.4.2)$$

unde constantele A şi B sunt pozitive, iar n>m. Din (3.4.2) rezultă că, la distanțe relativ mari între perechile de atomi, forțele de repulsie sunt mai mici iar forțele de atracție sunt mai mari astfel încât particulele să se poată condensa în faza solidă. La distanțe mici între perechile de particule predomină forțele de repulsie. Dacă potențialul de interacțiune dintre atomii unei perechi nu depinde de potențialul de interacțiune dintre alte perechi de atomi (cu excepția legăturii metalice), atunci energia rețelei cristaline se poate scrie ca o sumă de potențiale de interacțiune între perechile de atomi. Să presupunem că atomul (sau ionul) "i" interacționează cu toți ceilalți atomi şi atunci energia lui de interacțiune cu restul atomilor va fi,

$$u_i = \sum_{j=1(j\neq i)}^{j=2N} u_{ij}(r_{ij}), \qquad (3.4.3)$$

iar energia potențială totală va fi,

$$U_R = \frac{1}{2}\cdot\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}}^{2N} u_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2}\cdot\sum_{i=1}^{i=2N} u_i. \qquad (3.4.4)$$

Pentru un cristal format din 2N atomi (ioni) suma (3.4.4) conține $\frac{1}{2}\cdot 2N(2N-1)$ termeni. Factorul 1/2 este cauzat de faptul că fiecare funcție u_{ij} se referă la două particule care interacționează. Funcțiile u_{ij} scad rapid cu distanța r_{ij} şi dau o contribuție mai importantă numai pe distanțe mai mici decât $15 \div 20\text{Å}$.

În sistemele omogene, inclusiv în cristale, unde stările energetice şi configurațiile structurale ale particulelor sunt echivalente, sumarea dublă din (3.4.4) se poate înlocui prin sumarea după ordinul sferelor de coordinație. Să considerăm o particulă oarecare din interiorul cristalului pe care o luăm drept centru al sferelor de coordinație de ordin 1, 2, ..., k, ... şi care au numerele de coordinație $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_k, \ldots$. Să exprimăm razele r_k ale sferelor de coordinație prin relația,

$$r_k = r_1 \cdot \gamma_k, \qquad (3.4.5)$$

unde r_1 este raza primei sfere de coordinație iar coeficienții γ_k sunt determinați univoc de tipul rețelei cristaline şi nu depind de dimensiunile celulei elementare a cristalului. După introducerea potențialului (3.4.2) în (3.4.4) obținem,

$$U_R = \frac{1}{2}\cdot 2N\cdot\left(-\frac{A}{r_1^m}\cdot\sum_k\frac{\nu_k}{\gamma_k^m}+\frac{B}{r_1^n}\cdot\sum_k\frac{\nu_k}{r_k^n}\right) = N\cdot\left(-\frac{AA_m}{r_1^m}+\frac{BA_n}{r_1^n}\right). \qquad (3.4.6)$$

În scrierea acestei relații noi am ținut cont de faptul că valoarea lui u_i, din (3.4.3), nu depinde de poziția atomului (sau ionului) ales, adică de relația,

$$U_R = \frac{1}{2}\cdot 2N\cdot u_i,$$

unde sumarea după "i" a fost înlocuită cu produsul dintre numărul particulelor 2N şi energia de interacțiune a unei particule oarecare (în cazul nostru particula "i") cu toate celelalte particule din sistem. Astfel, aşa cum se poate observa din (3.4.6), energia de coeziune a unui cristal se poate exprima printr-o sumă de doi termeni, similară cu relația (3.3.44) pentru molecula biatomică, în care intră sumele structurale de forma,

$$A_p = \sum_k\left(\frac{\nu_k}{\gamma_k^p}\right). \qquad (3.4.7)$$

Pentru un anumit tip de structură cristalină valorile lui A_p pot fi calculate pentru orice valoare a lui p.

Odată cu creşterea lui p valoarea sumelor A_p se micşorează, iar pentru p=12, avem $A_p \approx \nu_1$.

În cristal se realizează o astfel de structură încât forța rezultantă care acționează asupra fiecărei unități structurale să fie egală cu zero, adică fiecare particulă să fie în poziție de echilibru. Echilibrul termodinamic se atinge când energia liberă a cristalului,

$$F = U_R - TS, \tag{3.4.8}$$

este minimă. Dacă temperatura T = 0 şi presiunea P = 0, atunci energia liberă este egală cu energia rețelei cristaline iar condiția de minim va fi,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial U_R}{\partial V}\right)_{T=0} = 0. \tag{3.4.9}$$

În cazul unui cristal cu o rețea cubică simplă, de exemplu, de tipul rețelei de NaCl, care este format din 2N particule şi are volumul V putem scrie relația,

$$V = 2Nr_1^3, \tag{3.4.10}$$

de unde rezultă imediat,

$$r_1 = (V/2N)^{\frac{1}{3}}. \tag{3.4.11}$$

Astfel, condiția de echilibru (3.4.9) se poate scrie sub forma,

$$\left(\frac{\partial U_R}{\partial V}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} \cdot \left(\frac{\partial r_1}{\partial V}\right)_{T=0} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\partial U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} = 0,$$

şi cum $(2N/V)^{\frac{2}{3}} \neq 0$, rezultă că,

$$\left(\frac{\partial U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} = 0.$$

Prin urmare, din condiția de minim a energiei rețelei,

$$\left(\frac{\partial U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} = N\left(\frac{AA_m}{r_1^{m+1}} \cdot m - \frac{BA_n}{r_1^{n+1}} \cdot n\right) = 0,$$

rezultă,

$$\frac{BA_n}{r_1^n} = \frac{m}{n} \cdot \frac{AA_m}{r_1^m}\ , \tag{3.4.13}$$

de unde, pentru distanța de echilibru dintre două particule (atomi sau ioni) din cristal, găsim,

$$r_1 = r_e \cdot \left(\frac{A_n}{A_m}\right)^{\frac{1}{n-m}}, \tag{3.4.14}$$

unde,

$$r_e = \left(\frac{n}{m} \cdot \frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{n-m}}, \tag{3.4.15}$$

reprezintă distanța de echilibru dintre atomii unei molecule biato-mice. Cum n>m, rezultă că şi $A_m > A_n$. Astfel, din (3.4.14), rezultă,

$$r_1 < r_e. \tag{3.4.16}$$

Această relație simplă ne arată că razele cristalochimice ale atomilor în cristale sunt mai mici decât în cazul când ei formează molecule simple sau sunt în stare liberă. Acest efect este o consecință a presiunii exercitate de sferele de coordinație asupra particulei din centru. În plus, razele atomilor din cristal sunt cu atât mai mici cu cât sunt mai mari numerele de coordinație $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k, \ldots$.

Dacă introducem (3.4.13) în (3.4.6), pentru energia de legătură a cristalului obținem,

$$U_R = -N \cdot \frac{AA_m}{r_1^m} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right) = Nu_e A_m \left(\frac{A_m}{A_n}\right)^{\frac{1}{n-m}}, \tag{3.4.17}$$

unde,

$$u_e(r_e) = -\frac{A}{r_e^m} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right)\ , \tag{3.4.18}$$

este energia de legătură a moleculei biatomice. Ținând cont de faptul că $A_m > A_n > 1$, din (3.4.17) rezultă că energia cristalului este mult mai mare decât suma energiilor de legătură ale moleculelor biatomice. Raportul $\frac{U_R}{Nu_e}$ creşte odată cu creşterea numărului efectiv de coordinație în cristal în comparație cu valoarea lui cea mai mică k =1, în cazul moleculei biatomice.

Să notăm cu V_{min} volumul ocupat de particulele care formează cristalul şi atunci, introducând (3.4.11) în (3.4.17), se obține,

$$U_R(V_{min}) = -\frac{(2N)^{1+\frac{m}{3}}}{V_{min}^{\frac{m}{3}}} \cdot \frac{AA_m}{2} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right), \qquad (3.4.19)$$

Prin urmare condiția de minim a energiei potențiale de interacțiune se poate înlocui printr-o condiție geometrică de minim a volumului ocupat de particulele din sistem,

$$V = V_{min}. \qquad (3.4.20)$$

Relația (3.4.20) exprimă ***principiul împachetării compacte a particulelor în cristale***. Energia rețelei cristaline se poate determina dacă se cunoaşte valoarea parametrului n din potențialul repulsiv (3.4.2). Într-adevăr, din studiul compresibilității cristalului se poate determina mărimea lui n. Atâta timp cât variația volumului cristalului, cauzată de presiunea hidrostatică P, este mică, rezultă că energia rețelei cristaline se poate descompune în serie Taylor, în vecinătatea lui $V = V_{min}$, adică,

$$U_R(V) = U_R(V_{min}) + \left(\frac{\partial U_R}{\partial V}\right)_{min} \cdot \Delta V + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2}\right)_{min} \cdot \Delta V^2 + \ldots, \qquad (3.4.21)$$

La $V = V_{min}$, energia rețelei cristaline este minimă şi deci,

$$\left(\frac{\partial U_R}{\partial V}\right)_{min} = 0 ,$$

astfel că, în primă aproximație, putem scrie,

$$U_R(V) = U_R(V_{min}) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2}\right)_{min} \cdot \Delta V^2. \qquad (3.4.22)$$

Termenul al doilea din această relație la $T = 0^oK$ trebuie să fie egal cu energia E_c, necesară pentru compresie. Ținând cont de faptul că,

$$P = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{V - V_{min}}{V_{min}},$$

avem,

$$E_c = -\int_{V_{min}}^{V} PdV = \frac{1}{\chi V_{min}} \cdot \int_{V_{min}}^{V} (V - V_{min})dV = \frac{(V - V_{min})^2}{2\chi V_{min}},$$

şi cum,

$$E_c = \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2}\right)\Bigg|_{V=V_{min}}\cdot(V-V_{min})^2,$$

rezultă că,

$$\left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2}\right)\Bigg|_{V=V_{min}} = \frac{1}{\chi V_{min}}\ . \qquad (3.4.23)$$

În relațiile de mai sus χ este coeficientul de compresibilitate al cristalului. Dacă introducem r_1 din (3.4.11) în expresia (3.4.6) pentru energia rețelei cristaline obținem,

$$U_R(V) = -\frac{a}{V^{m/3}} + \frac{b}{V^{n/3}}\ . \qquad (3.4.24)$$

Comparând relațiile (3.4.23) şi (3.4.27) obținem,

$$a = \frac{AA_m}{2}\cdot(2N)^{1+\frac{m}{3}} \quad \text{şi} \quad b = \frac{BA_n}{2}\cdot(2N)^{1+\frac{n}{3}}. \qquad (3.4.25$$

Din condiția de echilibru $(\partial U_R / \partial V) = 0$, rezultă imediat,

$$\frac{nb}{V_{min}^{n/3}} = \frac{ma}{V_{min}^{m/3}}\ , \qquad (3.4.26)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2}\right)\Bigg|_{V=V_{min}} = -\frac{ma}{9V_{min}^{2+m/3}}\cdot(m-n). \qquad (3.4.27$$

Comparând relațiile (3.4.23) şi (3.4.27) obținem ,

$$n = m + \frac{9V_{min}^{1+\frac{m}{3}}}{ma\chi}\ . \qquad (3.4.28$$

Dacă exprimăm volumul V_{min} în funcție de raza primei sfere de coordinație $(V_{min} = 2Nr_1^3)$ şi ținem cont de expresia (3.4.25) pentru constanta a, atunci relația (3.4.28) se poate scrie sub forma,

$$n = m + \frac{18r_1^{m+3}}{m\chi AA_m}\ . \qquad (3.4.29)$$

Până în prezent noi nu am făcut nici o ipoteză asupra naturii forțelor de interacțiune între particulele din nodurile rețelei cristaline. În aceste condiții, constantele A, m, şi n pot fi determinate numai pe cale empirică. În funcție de natura forțelor de coeziune se pot analiza diferite cazuri particulare.

3.4.2. ENERGIA DE REȚEA PENTRU CRISTALELE IONICE.

Pentru a prezenta o schemă de calcul a energiei de rețea a compuşilor ionici să considerăm o rețea tipică şi anume rețeaua clorurii de sodiu a cărei celulă elementară este prezentată în figura 3.18. Energia de interacțiune dintre doi ionii (i şi j), cu sarcinile +e şi -e , separați prin distanța r_{ij} , se poate scrie sub forma,

$$u(r_{ij}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n} \cdot \qquad (3.4.30)$$

Primul termen reprezintă interacțiunea electrostatică a doi ioni punctiformi iar al doilea termen reprezintă energia de repulsie. Comparând (3.4.2) cu (3.4.26), pentru energia rețelei cristaline, putem scrie formula,

$$U_R = -N \cdot \frac{AA_1}{r_1} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) , \qquad (3.4.31)$$

unde acum,

$$A = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} , \qquad (3.4.32)$$

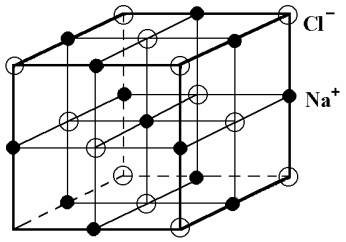


Fig.3.18. Structura cristalină a clorurii de sodiu se poate construi fixând ionii de Na^+ şi Cl^- alternativ în nodurile unei rețele cubice simple.

iar suma structurală,

$$A_1 = \sum_{k=1} (\pm) \cdot \left(\frac{\nu_k}{\gamma_k}\right) , \qquad (3.4.33)$$

se notează, de obicei, cu α_M şi se numeşte ***constanta lui Madelung***. Dacă luăm ca ion de referință un ion cu sarcina pozitivă, atunci semnul "+" din (3.4.33) va fi folosit pentru ionii negativi, iar semnul "-", pentru ionii pozitivi. Ca aplicație să calculăm constanta lui Madelung pentru un şir infinit de ioni alternanți, ca în figura 3.19. În acest caz numărul de coordinație $\nu_k = 2$, datorită faptului că există doi ioni, unul la stânga şi celălalt la dreapta, la distanțe egale, $r_k = k \cdot r_1 (k = 1,2,3,\ldots)$, față de ionul de referință. Ținând cont de aceste observații şi de relația (3.4.33), pentru constanta lui Madelung, în cazul unidimensional, putem scrie,

$$\alpha_M = \frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \ldots = 2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right),$$

sau,

$$\alpha_M = 2 \ln 2.$$

Calcularea constantei lui Madelung în cazul tridimensional prezintă o serie de dificultăți. Să

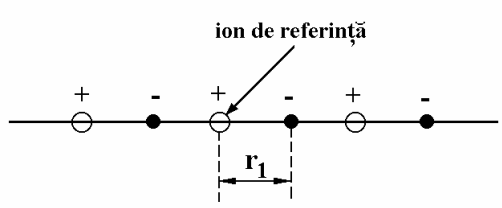


Fig.3.19. Şir infinit de ioni echidistanți cu sarcini alternante.

considerăm cristalul de NaCl şi fie r_1 distanța dintre doi ioni vecini, de sarcini unitare şi de semne opuse, reprezentați prin cercule albe si respectiv, negre şi să alegem ionul de referință în centrul celulei elementare (Fig.3.18). Acesta este înconjurat de 6 ioni având semn opus la distanța $r_1\sqrt{1}$ $(\nu_1 = 1,\ \gamma_1 = \sqrt{1})$, de 12 ioni de acelaşi semn, la distanța $r_1\sqrt{2}(\nu_2 = 12, \gamma_2 = \sqrt{2})$, de 8 ioni, de semn opus, la distanța $r_1\sqrt{3}(\nu_3 = 8, \gamma_3 = \sqrt{3})$, de 6 ioni, de acelaşi semn, la distanța $r_1\sqrt{6}(\nu_4 = 6, \gamma_4 = \sqrt{4})$, de 24 ioni, de semn opus la distanța $r_1\sqrt{5}(\nu_5 = 24, \gamma_5 = \sqrt{5})$, etc. Astfel, constanta lui Madelung va fi,

$$\alpha_M = A_1 = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \cdots . \qquad (3.4.34)$$

Convergența acestui şir este, evident, slabă. Pentru a îmbunătăți convergența şirului (3.4.34), sumarea se face pe celule aproximativ neutre, prin gruparea ionilor, considerând participarea lor la fiecare celulă. Astfel, luând ca primă celulă cubul corespunzător primei sfere de coordinație, care înconjoară ionul de referință, el va intercepta 6 ioni de semne opuse, pe fețe, care vor contribui cu

$6\cdot\frac{1}{2}=3$, 12 ioni de acelaşi semn, pe muchii, care vor contribui cu $12\cdot\frac{1}{4}=3$ şi 8 ioni de semne opuse, în colţuri, care vor contribui cu $8\cdot\frac{1}{8}=1$ sarcini unitare. În acest mod, ionii din primul cub dau pentru constanta lui Madelung,

$$\alpha_M=\frac{6\cdot\frac{1}{2}}{\sqrt{1}}-\frac{12\cdot\frac{1}{4}}{\sqrt{2}}+\frac{8\cdot\frac{1}{8}}{\sqrt{3}}=1{,}46.$$

Luând în considerare, într-un mod similar, ionii din următorul cub mai mare şi care cuprinde cubul iniţial, pentru constanta lui Madelung se obţine valoarea $\alpha_M=1{,}75$, care este mult mai apropiată de valoarea exactă $\alpha_M=1{,}747515$, pentru NaCl.

Constanta lui Madelung depinde numai de tipul reţelei cristaline şi este independentă de dimensiunile geometrice ale reţelei cristaline sau de natura ionilor. În Tabelul 3.3 sunt prezentate valorile constantei lui Madelung pentru câteva tipuri de reţele cristaline. iar energia de reţea, raportată la o pereche de ioni, va fi,

Tabelul 3.3. Constanta lui Madelung α_M pentru diferite tipuri de structuri cristaline.

STRUCTURA	EXEMPLE	α_M
Clorura de cesiu	CsB, TlBr, CsCl	1,763
Clorura de sodiu	AgBr, EuS, NaCl	1,748
Sfalerit	CuCl, GaAs, ZnS	1,638
Wurtzite	ZnO, GaN, ZnS	1,641
Perovskit	$BaTiO_3$, $KZnF_3$, $CaTiO_3$	12,377

Pentru a evalua numeric energia de reţea a cristalului de NaCl cu ajutorul relaţiei (3.4.27), noi trebuie să cunoaştem exponentul de repulsie n. În acest scop vom utiliza relaţia (3.4.29), unde $m=1$, iar pentru NaCl, $A_1=\alpha_M=1{,}748, r_1=2{,}82\text{Å}$ şi $\chi=4{,}166\cdot10^{-11}m^2/N$. Astfel, ţinând cont că $A=(e^2/4\pi\varepsilon_0)=2{,}307\cdot10^{-28}N\cdot m^2$, pentru coeficientul de repulsie obţinem valoarea,

$$n=1+\frac{72\pi\varepsilon_0 r_1^4}{e^2\alpha_M\chi}=7{,}776, \qquad (3.4.35)$$

$$\frac{U_R}{N}=-\frac{e^2\alpha_M}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right)=--7{,}782\text{eV}.$$

Pentru un cristal de NaCl cu masa de un mol avem,

$$U_R = -\frac{e^2 \alpha_M N_A}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) = -179{,}5 \text{kcal/mol.}$$

Tabelul 3.4

Cristalul	Structura	Distanța $r_1, \overset{o}{A}$	n	Energia de coeziune U_R, kcal /mol	
				Teoretic	Experimental
LiBr	NaCl	2,75	7,70	-239,3	-242,32
NaCl	NaCl	2,82	7,78	-179,5	-182,54
KBr	NaCl	3,30	9,10	-157,0	-158,50
RbI	NaCl	3,67	10,10	-143,8	-144,9
CsCl	CsCl	3,45	10,60	-152,0	-155,4
CsI	CsCl	3,96	11,10	-138,6	-142,4

În evaluările de mai sus s-au considerat constantele: $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$; $1\text{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{J}$ şi $1\text{cal} = 4{,}1868\text{J}$. Valoarea calculată teoretic pentru energia de coeziune a cristalului de NaCl este foarte apropiată de valoarea determinată experimental, $U_R = -182{,}54\text{kcal/mol}$. Energiile de coeziune, pentru câteva tipuri de cristale alcaline, calculate prin procedeul de mai sus, sunt prezentate în Tabelul 3.4.

3.5. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A ENERGIEI DE COEZIUNE.

Energia de coeziune a unui cristal nu se poate determina experimental prin măsurători directe deoarece atunci când i se comunică cristalului o energie suficientă acesta se dezintegrează în molecule sau atomi neutri şi nu în ionii constituenți, care să nu interacționeze între ei. Pe de altă parte, energia rețelei este definită ca fiind energia necesară pentru a descompune cristalul (de exemplu, NaCl) în elementele sale structurale (ionii de Na^+ şi Cl^-). Această energie se poate determina însă indirect, din datele experimentale termodinamice, cu ajutorul ***procesului ciclic Born-Haber***.

În ipoteza că formula chimică a compusului este de forma $M_k X_l$ atunci, conform procesului ciclic Born-Haber, energia rețelei (la $0K$) va fi dată de relația,

$$U_R^0 = \Delta H_{298}^0 - \sum_M \Delta H_{298}^0(M) - \sum_X \Delta H_{298}^0(X) - \sum_M I^+ + \sum_X I^- - \\ - \int_0^{298} C_p(M,X)dT + \sum_{M,X} \int_0^{298} C_p(M,X)dT, \qquad (3.5.1)$$

unde ΔH^0_{298} este căldura care se degajă la formarea cristalului din elementele structurale corespunzătoare, în condiții standard $(T_0 = 298K,\ p_0 = 10^5 N/m^2)$, $\sum_M \Delta H^0_{298}(X)$ şi $\sum_X \Delta H^0_{298}(X)$ reprezintă sumele căldurilor de formare a fazelor gazoase din atomii elementelor M şi X în condiții standard, $\sum_M I^+$ este suma potențialelor de ionizare a tuturor cationilor, iar $\sum_X I^-$ este suma afinităților tuturor anionilor.

Ultimii doi termeni din (3.5.1) reprezintă variațiile cantităților de căldură înmagazinate de cristal şi respectiv, de gazele formate din atomii M şi X când are loc trecerea de la $T = 0K$ la $T = 298K$. Ultima integrală se calculează uşor deoarece capacitatea calorică a unui mol de gaz ideal este,

$$C_p(M) = C_p(X) = \frac{5}{2}R,$$

iar,

$$\int_0^{T_0} C_p(M)dT = \int_0^{T_0} C_p(X)dT,$$

unde R este constanta universală a gazelor. Pentru a calcula energia de coeziune a rețelei cristaline la temperatura camerei, $U_R(T_0)$, se elimină penultima integrală din (3.5.1). În continuare vom particulariza formula (3.5.1) pentru cazul unui compus ionic simplu, de forma MX, unde M şi X sunt atomii monovalenți ai unui metal alcalin şi respectiv, ai unui halogen. Mai departe, să urmărim principalele etape ale unui proces Born-Haber:

- Dezintegrarea cristalului MX $(la\ 0K)$ în elementele structurale "libere", adică în ionii M^+ şi X^-, când acestuia i se comunică energia E_R;
- Ionii M^+ trec în starea atomică M, eliberând energia de ionizare I^+, iar ionii X^- trec în starea atomică X, absorbind energia de afinitate electronică I^-.
- Atomii M şi X trec în starea gazoasă standard, de la $0K$ la $T_0 = 298K$, în urma absorbției cantităților de căldură,

$$Q_M = \int_0^{T_0} C_p(M)dT; Q_X = \int_0^{T_0} C_p(X)dT;$$

- Atomii de metal M trec în faza solidă, eliberând energia de sublimare L_{298}, iar atomii de

halogen trec în stare gazoasă moleculară $\frac{1}{2}X_2$, eliberând energia de disociere $\frac{1}{2}D_{298}$;

- Metalul M, în faza solidă, şi halogenul $\frac{1}{2}X_2$, în faza gazoasă, se unesc pentru a forma faza cristalină MX cu eliberarea cantității de căldură $\Delta H_{298}(\Delta H_{298} < 0)$;

- Cristalul MX, aflat la temperatura standard $T = 298^0K$, cedează cantitatea de căldură,

$$Q_{MX} = \int C_p(MX)dT,$$

trecând la temperatura de $0K$. În figura 3.20 este ilustrat procesul ciclic Born-Haber în cazul cristalelor ionice de tipul MX. Suma algebrică a tuturor energiilor implicate într-un astfel de proces ciclic trebuie să fie egală cu zero, adică,

$$E_R - I^+ + I^- + Q_M + Q_X - L_{298} - \frac{1}{2}D_{298} + \Delta H_{298} - \int_0^{T_0} C_p(MX)dT = 0,$$

Astfel, pentru energia rețelei cristaline, la $0K$, obținem,

$$U_R(0) = -E_R = \Delta H_{298} - L_{298} - \frac{1}{2}D_{298} - I^+ + I^- + 5RT_0 - \int_0^{T_0} C_p(MX)dT = 0,$$

iar pentru energia rețelei, la temperatura $T = 298K$, obținem,

$$U_R(T_0) = U_R(0) + \int_0^{T_0} C_p(MX)dT = \Delta H_{298} - L_{298} - \frac{1}{2}D_{298} - I^+ + I^- + 5RT_0, \quad (3.5.3)$$

Cu ajutorul acestei relații să evaluăm, de exemplu, energia $U_R(T_0)$, care se degaja la formarea unui mol de NaCl. Energiile care figurează în (3.5.3) au, în acest caz, valorile:

$$\Delta H_{298} = 98{,}2kcal/mol; \quad L_{298} = 25{,}9kcal/mol; \quad \frac{1}{2}D_{298} = 28{,}9kcal/mol;$$

$$I^+ = 11{,}8kcal/mol; \quad I^- = 85{,}9kcal/mol; \quad 5RT_0 = 2{,}9kcal/mol.$$

Introducând aceste valori în (3.5.3), rezultă,

$$U_R(T_0) = -182{,}5kcal/mol.$$

Această valoare exprimă o afinitate de reacție considerabilă, ceea ce explică stabilitatea clorurii de sodiu cristaline. De acelaşi ordin de mărime sunt şi afinitățile celorlalte halogenuri alcaline (Tabelul 3.5). Dacă în loc de potențialul de repulsie $\frac{B}{r_{ij}^n}$ din (3.4.2) se consideră un potențial de repulsie de forma $B' \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)$, unde B' şi ρ sunt nişte constante, atunci energia rețelei cristaline se poate scrie sub forma,

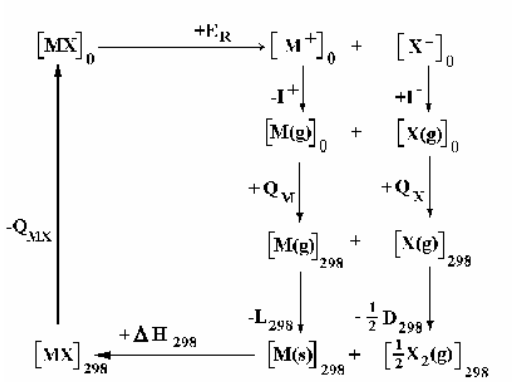


Fig.3.20. Reprezentarea schematică a procesului Born-Haber.

$$U_R = -\frac{e^2 \alpha_M N}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{r_1}\right). \qquad (3.5.4)$$

În deducerea relației (3.5.4) s-a presupus că fiecare ion al rețelei cristaline este supus unei acțiuni de repulsie numai din partea vecinilor de ordinul întâi. Astfel, expresia (3.5.4), pentru energia rețelei cristaline, va avea forma,

$$U_R = N \cdot \left[-\frac{e^2 \alpha_M N}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \nu_1 B' \cdot \exp\left(-\frac{r_1}{\rho}\right)\right]. \qquad (3.5.5)$$

unde ν_1 este numărul celor mai apropiați vecini ai unui ion.

Constanta ρ, din potențialul de repulsie, este cunoscută sub denumirea de ***constanta Born-Mayer*** şi variază destul de slab de la un cristal la altul, având valori cuprinse între $0{,}244\text{Å}$ (pentru LiF) şi 0.374Å (pentru LiI). Această constantă se poate exprima destul de bine cu ajutorul

relației,

$$\frac{1}{\rho} = 0{,}54 \cdot \left(\sqrt{I_M^+} + \sqrt{I_X^+}\right), \tag{3.5.6}$$

unde ρ este exprimat în Å, iar I_M^+ şi I_X^+ sunt primele potențiale de ionizare ale metalului şi respectiv, halogenului, exprimate în eV. De exemplu, pentru cristalul de NaCl, $I_{Na}^+ = 5{,}138\text{eV}$ şi $I_{Cl}^+ = 13{,}01\text{eV}$, iar $\rho_{NaCl} = 0{,}3153\text{Å}$. Cum constanta ρ variază slab pentru cristalele halogenurilor alcaline, de regulă, se consideră că ea are valoarea constantă $\rho = 0{,}34\text{Å}$.

Tabelul 3.5. Determinarea experimentală a energiei rețelelor cristaline pentru halogenurile alcaline

Cristalul Ionic	ΔH_{298}, kcal/mol	L_{298}, kcal/mol	$(1/2)D_{298}$, kcal/mol	$I^+, 0^0K$ kcal/mol	$I^-, 0^0K$ kcal/mol	$U_R, 298^0K$ kcal/mol
NaI	-68,80	25,90	25,50	118,40	72,40	-163,24
KF	-134,50	21,50	18,90	100,00	82,10	-189,84
KI	-78,30	21,50	25,50	100,00	72,40	-149,94
CsCl	-106,90	18,70	28,90	89,70	85,80	-155,44
CsI	-83,90	18,70	25,50	89,70	72,40	-142,44

3.6. RAZELE IONICE.

Atât în formula (3.4.31) cât şi în formula (3.5.4), primul termen $(-e^2\alpha_M N/4\pi\varepsilon_0 r_1)$ reprezintă energia de coeziune a cristalului, cauzată de atracția electrostatică dintre ioni. Al doilea termen din cele două relații reprezintă energia de repulsie şi, comparând cele două expresii, observăm că,

$$\frac{1}{n} = \frac{\rho}{r_1} \approx 0{,}1,$$

şi deci, interacțiunea repulsivă scade rapid cu creşterea lui r_1, având o rază de acțiune mică. Această observație ne permite să introducem noțiunea de ***rază ionică***, asociind fiecărui ion o sferă rigidă cu o raza bine definită.

Dacă r_1 este distanța de echilibru dintre centrul ionului pozitiv (cation) şi cel mai apropiat ion negativ (anion) şi dacă notăm cu R_M şi R_X razele corespunzătoare ale ionilor atunci,

$$r_1 = R_M + R_X .$$

De exemplu, în cristalul de NaCl, distanța dintre cationul Na^+ şi anionul Cl^- este $r_1 = 2{,}82\text{Å}$, iar

razele ionice (după Pauling) sunt $R_{Na^+} = R_M = 0{,}95\text{Å}$ şi $R_{Cl^-} = R_X = 1{,}81\text{Å}$. La fel, în cazul cristalului de NaF, distanța dintre cationul Na^+ şi anionul F^- este $r_1 = 2{,}31\text{Å}$, iar razele ionice, $R_{Na^+} = R_M = 0{,}95\,\text{Å}$ şi $R_{F^-} = R_M = 1{,}36\,\text{Å}$, astfel că $R_{Na^+} + R_{F^-} = r_1 = 2{,}31\text{Å}$. Din aceste două exemple remarcăm faptul că razele cationilor sunt mult mai mici decât razele anionilor.

Dacă considerăm cazul cristalului de NaF, cationul Na^+ şi anionul Cl^-, au aceeaşi configurație electronică $(1s^2 2s^2 2p^6)$, dar ionul Na^+ are sarcina nucleară +11e şi sarcina electronică -10e în timp ce ionul Cl^- are sarcina nucleară +9e şi sarcina electronică -10e. Prin urmare, în cazul ionilor negativi sarcina nucleară este mult mai bine ecranată decât în cazul ionilor pozitivi. Din aceste motive este de aşteptat ca dimensiunile ionilor pozitivi să fie mult mai mici decât ale ionilor negativi.

Remarcăm încă un fapt şi anume că razele ionilor sunt influențate de matricea cristalului în care se află ionul respectiv şi anume de numărul de coordinație (numărul ionilor de semn opus care se află pe prima sferă de coordinație). Cu cât numărul de coordinație este mai mare cu atât distanțele de echilibru minime, dintre ionii de semn opus, sunt mai mari (şi deci şi razele ionice corespunzătoare vor fi mai mici).

Într-adevăr se observă că distanțele dintre ioni în cazul cristalelor cu structura CsCl (numărul de coordinație n =8) este cu aproximativ 3% mai mare decât cea calculată cu razele ionilor după Pauling în timp ce în cristalele cu structura ZnS (numărul de coordinație n=4) distanțele interionice sunt cu aproape 5% mai mici decât cele calculate utilizând tot razele ionice după Pauling.

C A P I T O L U L IV

OSCILAȚIILE TERMICE ALE REȚELEI CRISTALINE

În acest capitol vom analiza oscilațiile termice ale atomilor din nodurile rețelei cristaline. Aşa cum vom vedea din cele ce urmează, dispunerea periodică a atomilor în nodurile rețelei cristaline va determina un efect similar reflexiei Bragg atunci când în cristal se propagă o undă elastică. Vom analiza, de asemenea, şi spectrul oscilațiilor, adică distribuția oscilațiilor rețelei cristaline după frecvențe. Acest spectru are o importanță deosebită atunci când sunt analizate fenomenele optice, termice sau de transport ale purtătorilor de sarcină. Mai mult, interacțiunea purtătorilor de sarcină cu oscilațiile termice ale rețelei cristaline, joacă un rol important şi în alte fenomene fizice, care au loc în solide, de exemplu: fenomenul de supraconducție; relaxarea spin-rețea în rezonanțele nucleare şi paramagnetice; efectele termoelectrice din metale şi semiconductori, etc.

Diferite fenomene fizice, care tocmai au fost amintite mai sus, sunt determinate de faptul că ionii din nodurile rețelei cristaline nu sunt nemişcați, ci oscilează în jurul pozițiilor lor de echilibru (chiar la zero absolut). Pentru orice temperatură finită, energia termică înmagazinată de un anumit corp solid este determinată, în mod esențial, de energia oscilațiilor ionilor din nodurile rețelei cristaline. Chiar la zero absolut ionii din nodurile rețelei cristaline nu sunt nemişcați. Ei participă la aşa numitele oscilații de zero.

Urmărind teoria clasică a oscilațiilor în cazul rețelelor lineare cu bază simplă (cu un singur tip de atomi) şi complexă (cu doi atomi diferiți) vom extinde rezultatele obținute la cazul tridimensional. Mai departe vom trece la o descriere cuantică a oscilațiilor termice ale rețelei cristaline iar rezultatele obținute vor fi utilizate pentru a construi teoriile lui Einstein şi Debye asupra căldurilor specifice ale solidelor. Dintr-o astfel de abordare vom putea constata uşor că multe rezultate obținute în cadrul teoriei clasice rămân adevărate şi în cazul teoriei cuantice.

4.1. OSCILAȚIILE ŞIRULUI DE ATOMI IDENTICI.

Pentru început vom considera un model simplu în care avem un lanț de atomi identici şi echidistanți, care pot executa numai oscilații longitudinale. Astfel, noi excludem, deocamdată, din analiza noastră oscilațiile transversale, adică oscilațiile în care mişcarea particulelor este perpendiculară pe direcția de propagare a undelor.

Să notăm cu x coordonata unei particule oarecare din lanțul considerat şi cu u deplasarea ei față de poziția de echilibru. În aceste condiții mărimea deformației, adică variația relativă a lungimii, va fi,

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}. \qquad (4.1.1)$$

Dacă forța, care determină deformarea este F, atunci constanta elastică C se defineşte prin relația,

$$F = C \cdot \varepsilon . \tag{4.1.2}$$

În continuare vom studia propagarea undelor longitudinale ca în cazul unei coarde unidimensionale, cu densitatea de masă lineară ρ_0 şi constanta elastică C. Să analizăm forțele care acționează asupra elementului de coardă. La unul din capetele acestui element deformația este,

$$\varepsilon(x + \Delta x) = \varepsilon(x) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \cdot \Delta x = \varepsilon(x) + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot \Delta x. \tag{4.1.3}$$

Prin urmare, forța rezultantă, care acționează asupra elementului Δx, va fi,

$$C \cdot \left[\varepsilon(x + \Delta x) - \varepsilon(x)\right] = C \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot \Delta x. \tag{4.1.4}$$

Dacă egalăm această forță cu produsul dintre masa elementului $(\rho_0 \Delta x)$ şi accelerația lui $(\partial^2 u / \partial t^2)$, obținem ecuația,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \left(\frac{\rho_0}{C} \right) \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \tag{4.1.5}$$

iar viteza de propagare a undei elastice va fi,

$$v_0 = \sqrt{C / \rho_0}, \tag{4.1.6}$$

şi nu depinde de frecvența de oscilație. Din (4.1.6) mai remarcăm faptul că viteza de propagare creşte odată cu valoarea constantei elastice şi micşorarea densității lineare de masă ρ_0. Soluția ecuației (4.1.5) se poate scrie sub forma,

$$u(x,t) \approx \exp[i \cdot (\omega t \pm Kx)], \tag{4.1.6'}$$

unde frecvența ciclică a oscilațiilor este $\omega = K v_0$, iar $K = 2\pi / \lambda$ (λ-lungimea de undă) se numeşte ***vector de undă.*** Propagarea undelor elastice de-a lungul unui lanț de atomi identici nu se deosebeşte de propagarea undelor într-o strună omogenă dacă lungimea lor de undă este mult mai mare decât distanța interatomică. Este interesant de analizat ce se întâmplă în cazul când lungimile de undă ale oscilațiilor care se propagă, se vor micşora.

Să analizăm un lanț de atomi identici, cu masa M şi separați între ei prin distanțele a (unde a are semnificația de constantă a rețelei), aşa cum se arată în figura 4.1. Să notăm cu u_n deplasarea atomului n din poziția de echilibru. Dacă vom ține cont numai de interacțiunile cu vecinii de ordinul întâi atunci forța F_n, care acționează asupra atomului n, se poate scrie sub forma,

$$F_n = \beta \cdot (u_{n+1} - u_n) - \beta \cdot (u_n - u_{n-1}). \qquad (4.1.7)$$

Mărimea care se află în paranteza primului termen din membrul drept al acestei relații, creşte odată cu creşterea distanței dintre atomii n şi (n+1), iar mărimea similară din al doilea termen, de asemenea, creşte odată cu creşterea distanței dintre atomi. Astfel, asupra atomului n vor acționa două forțe orientate în sensuri opuse. Mărimea β se numeşte ***constanta forței elastice***. Din punct de vedere macroscopic un astfel de lanț poate fi analizat ca o strună cu densitatea lineară $\rho_0 = M/a$ şi ***constanta elastică*** $C = \beta a$. Ultima afirmație rezultă din faptul că forța pentru a deforma un ochi din lanțul de atomi este,

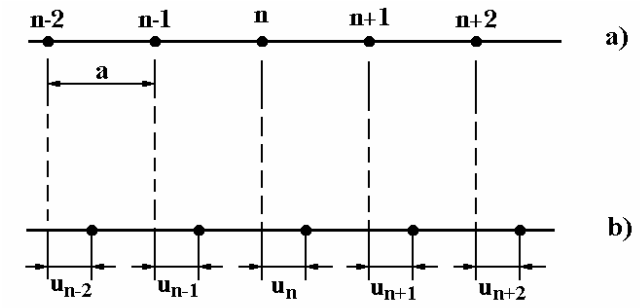


Fig.4.1. Reprezentarea schematică a unui lanț de atomi identici şi echidistanți: a)-pozițiile de echilibru ale atomilor; b)-pozițiile atomilor deplasați din pozițiile de echilibru şi coordonatele care descriu deformarea rețelei lineare simple. Constanta rețelei este a.

$$F_n = \beta \cdot (u_n - u_{n-1}) = \beta a \varepsilon,$$

iar conform definiției constantei elastice ea trebuie să fie egală cu εC şi deci, $C = \beta a$. Să analizăm, mai departe, propagarea undelor de-a lungul lanțului de atomi. Cu ajutorul relației (4.1.7), pentru ecuația de mişcare a atomului n, putem scrie,

$$M \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \beta \cdot (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \qquad (4.1.8)$$

Vom căuta soluția acestei ecuații sub forma,

$$u_n = u_0 \cdot \exp[i(\omega t + Kan)], \qquad (4.1.9)$$

deoarece mărimea (na) este mult mai apropiată de valoarea x, care corespunde cazului coordei lineare. Mărimea u_0 din (4.1.9) este o constantă. Ca şi înainte, a este distanța dintre atomii cei mai apropiați iar n este indicele de poziție curent. Soluția (4.1.9) satisface ecuația (4.1.8), dacă este îndeplinită condiția,

$$-\omega^2 \cdot M = \beta \cdot (e^{iKa} + e^{-iKa} - 2). \tag{4.1.10}$$

Cum,

$$e^{iKa} + e^{-iKa} - 2 = -4\sin^2\frac{Ka}{2},$$

rezultă că (4.1.9) va fi o soluție a ecuației (4.1.8) dacă,

$$\omega = \left(\frac{4\beta}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left|\sin\left(\frac{Ka}{2}\right)\right|. \tag{4.1.11}$$

Această formulă, care leagă mărimile ω şi K, se numeşte ***lege de dispersie***. Dependența lui ω de K, pentru ramura pozitivă a curbei, este arătată în figura 4.2. Din această curbă se poate remarca că frecvența maximă pe care o pot avea undele, care se propagă în rețeaua lineară, este dată de relația,

$$\omega_m = \sqrt{4\beta / M}. \tag{4.1.12}$$

Această frecvență corespunde vectorului de undă $K_m = \pm\frac{\pi}{a}$. Ținând cont de faptul că $\beta = C/a,\ M = \rho_0 a$, iar $v_0 = \sqrt{C/\rho_0}$, relația (4.1.11) se poate scrie sub forma,

$$\omega = \frac{2v_0}{a} \cdot \left|\sin\left(\frac{Ka}{2}\right)\right|. \tag{4.1.13}$$

Prin urmare, soluția (4.1.9), este de tipul undei progresive şi satisface ecuațiile (4.1.8) pentru orice n, dacă frecvențele ω sunt legate de vectorii de undă K (sau lungimile de undă λ) printr-o relație de dispersie de forma (4.1.11) sau (4.1.13). Astfel, într-o rețea lineară de atomi are loc fenomenul de dispersie, adică frecvența ω nu este proporțională cu vectorul de undă K, aşa cum are loc într-o coardă continuă. Să înlocuim în soluția (4.1.9) vectorul de undă K cu vectorul de undă $K' = K + p \cdot \frac{2\pi}{a}$, unde p este un număr întreg, pozitiv sau negativ. Unda nouă care rezultă va fi,

$$u_n' = u_0 \cdot \exp[i \cdot (\omega t + Kan)] \cdot \exp[i \cdot (2\pi pn)] = u_n,$$

deoarece $\exp[i(2\pi pn)] = \exp[i(2\pi \times nr.intreg)] = 1$. De aici rezultă că unda u_n' este identică (în toate punctele şi în orice moment) cu unda u_n şi deci, vectorii de undă K şi K' sunt indiscernabili fizic. Cu alte cuvinte, este suficient să analizăm variațiile vectorului de undă K în orice interval cu lungimea $\frac{2\pi}{a}$. Noi vom alege ca interval fundamental de variație a lui K regiunea,

$$-\frac{\pi}{a} \le K \le \frac{\pi}{a}. \tag{4.1.14}$$

În figura 4.2 este reprezentată dependența lui ω de K, care, conform celor arătate mai sus, este o funcție periodică cu perioada $\frac{2\pi}{a}$. În majoritatea cazurilor este suficient să ne limităm numai la valorile pozitive ale lui K, de la zero la $K_m = \frac{\pi}{a}$, deoarece curba pentru $K < 0$ este simetrică cu cea pentru $K > 0$. Valorii maxime a lui K îi corespunde valoarea minimă a lungimii de undă λ. Din condiția,

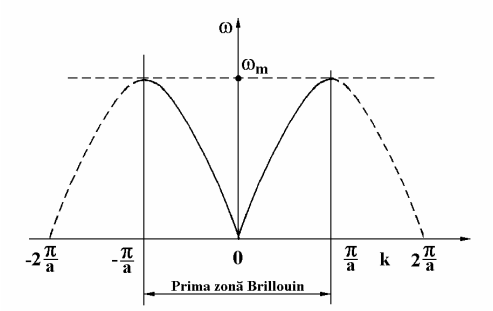


Fig.4.2. Dependența frecvenței ω de vectorul de undă K în cazul unei rețele atomice lineare, formată din atomi identici.

$$K_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} = \frac{\pi}{a} \ ,$$

rezultă că $\lambda_{min} = 2a$. De aici rezultă că într-un lanț atomic discret nu pot exista unde cu $\frac{\lambda}{2}$ mai mici decât distanța interatomică a. Undei cu $\lambda = \lambda_{min} = 2a$ îi corespunde frecvența maximă $\omega_m = \frac{2v_0}{a}$.

Dacă numărul atomilor N dintr-un lanț atomic este foarte mare (aşa cum vom vedea în continuare, este convenabil să-l considerăm pe N număr mare şi par, fapt care nu are prea mare importanță), iar forțele de interacțiune dintre atomi se extind la una sau câteva distanțe interatomice, atunci condițiile în care se găsesc atomii de la capete (de la suprafață) nu vor afecta mişcarea atomilor din interiorul lanțului. În particular, dacă noi aşezăm cei N atomi pe un cerc de rază foarte mare, în aşa fel încât atomii cu numerele de ordine N şi 1 să fie separați tot prin distanța a, atunci condițiile la limită pot fi înlocuite prin ***condițiile de ciclicitate*** Born-Karmann,

$$u_{n+N} = u_n \,, \qquad (4.1.15)$$

deoarece atomul cu numărul $n \pm N$ coincide cu atomul cu numărul n. Din condițiile de ciclicitate (4.1.15) şi expresia (4.1.9) rezultă că,

$$\exp(\pm iKaN) = 1,$$

sau,

$$KaN = 2\pi g,$$

unde g este un număr întreg. Din această relație şi din (4.1.14) rezultă că,

$$K = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{g}{N} \ , \tag{4.1.17}$$

unde valorile posibile ale lui g sunt,

$$-\frac{N}{2} \le g \le +\frac{N}{2}. \tag{4.1.18}$$

Prin urmare, pentru un lanț finit de atomi, cu N grade de libertate, vectorul de undă K, care variază în intervalul de la $-\frac{\pi}{a}$ la $+\frac{\pi}{a}$, poate avea N valori discrete, definite de inegalitatea (4.1.18). Evident, noi întotdeauna putem (şi chiar trebuie) să-l alegem pe N atât de mare în aşa fel încât variația lui K în (4.1.17) să poată fi considerată cvasicontinuă. O astfel de "numărare" a vectorilor de undă este foarte utilă în legătură cu problemele legate de statistică şi cinetică.

Ținând cont de faptul că frecvența ω, conform relației (4.1.13), depinde de K, iar K variază discret, rezultă că putem pune problema numărului de oscilații (cu diferiți vectori de undă) în intervalul de frecvențe de la ω la $\omega + d\omega$. Din relațiile (4.1.11) şi (4.1.17) rezultă,

$$d\omega = a \cdot \sqrt{\frac{\beta}{M}} \cdot \left| \cos\frac{Ka}{2} \right| \cdot dK; \qquad dK = \frac{2\pi}{aN} \cdot dg,$$

iar de aici obținem imediat,

$$d\omega = \frac{2\pi}{N} \cdot \sqrt{\frac{\beta}{M}} \cdot \left| \cos\frac{Ka}{2} \right| \cdot dg. \tag{4.1.19}$$

Numărul de oscilații dz, în intervalul de frecvențe de la ω la $\omega + d\omega$, din ambele ramuri $\omega(K)$, de la $-\frac{\pi}{a}$ la $+\frac{\pi}{a}$, este egal cu,

$$dz = 2dg = \frac{N}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{M}{\beta}} \cdot \frac{d\omega}{\left| \cos\frac{Ka}{2} \right|}. \tag{4.1.20}$$

Din relația (4.1.11) rezultă că,

$$\cos\frac{Ka}{2}=\left(1-\sin^2\frac{Ka}{2}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(1-\frac{\omega^2}{\frac{4\beta}{M}}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(1-\frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

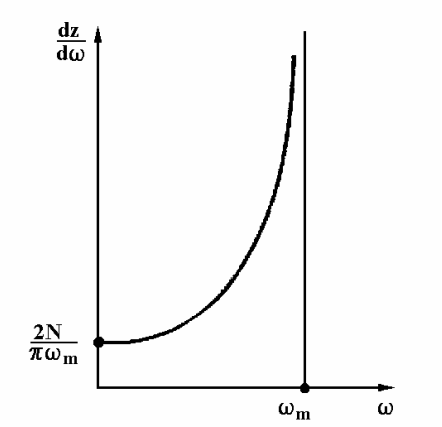


Fig.4.3. Dependența densității numărului de oscilații în funcție de frecvența oscilațiilor.

Utilizând această relație şi formula (4.1.20), pentru densitatea numărului de oscilații din intervalul unitar de frecvențe, obținem,

$$\frac{dz}{d\omega}=\frac{2N}{\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}}\ . \qquad (4.1.21)$$

În figura 4.3 este reprezentată dependența densității numărului de oscilații în funcție de frecvența oscilațiilor. Aşa cum vom vedea mai departe, pentru cristalul tridimensional, în aproximația mediului continuu şi izotrop (Debye, 1912), densitatea numărului de oscilații are forma,

$$\frac{dz}{d\omega}\approx\omega^2.$$

Pentru lungimi de undă mari (sau vectori de undă K mici) din (4.1.11) rezultă imediat,

$$\omega=2\cdot\left(\frac{\beta}{M}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{aK}{2}. \qquad (4.1.22)$$

În cazul general, când are loc dispersia undelor, adică frecvența ω depinde de vectorul de undă K, trebuie să deosebim ***viteza de fază*** v_f, cu care se propagă faza undei monocromatice şi ***viteza de grup*** v_g, cu care se propagă pachetul de unde şi deci şi energia undelor. Se ştie că,

$$v_f = \frac{\omega}{K}; \quad v_g = \left| \frac{d\omega}{dK} \right| . \tag{4.1.23}$$

Din expresia (4.1.22), în cazul lungimilor de undă mari, obținem,

$$v_f = v_g = v_0 = \text{viteza sunetului.}$$

În cazul general, pentru oricare valoare a vectorului de undă din intervalul $-\frac{\pi}{a} \le K \le +\frac{\pi}{a}$, din

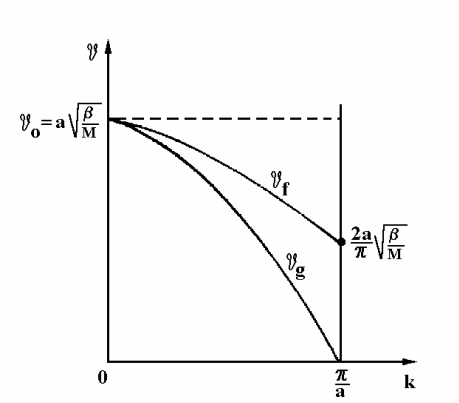


Fig.4.4. Dependența vitezelor v_f şi v_g în funcție de vectorul de undă k.

relația (4.1.13), obținem,

$$v_f = v_0 \cdot \left| \frac{\sin\frac{Ka}{2}}{\frac{Ka}{2}} \right|; \quad v_g = v_0 \cdot \left| \cos\frac{Ka}{2} \right| .$$

În figura 4.4 este reprezentată dependența vitezelor v_f şi v_g în funcție de vectorul de undă K. Din această figură remarcăm faptul că viteza de grup cu care este transportată energia oscilațiilor tinde spre zero când lungimile de undă se apropie de lungimea de undă minimă.

4.2. OSCILAȚIILE REȚELEI LINEARE COMPLEXE

În paragraful anterior noi am analizat mişcarea atomilor din rețeaua unidimensională simplă în care se putea alege o celulă primitivă cu un singur atom. Corespondenții tridimensionali ai unei astfel de rețele pot fi, de exemplu, rețelele cubice cu fețe centrate sau cu volum centrat. Pentru cristalele care au mai mult de un atom pe celula primitivă, spectrul vibrațiilor prezintă o serie de particularități noi şi interesante. Să analizăm, mai departe, oscilațiile rețelei unidimensionale complexe, care conține doi atomi în celula elementară, ca în structura de NaCl sau în structura diamantului.

Să considerăm o rețea unidimensională infinită, care constă din atomi de două tipuri, având masele M_1 şi respectiv, M_2. În figura 4.5 sunt reprezentate nodurile unei rețele complexe. Nodurile n' sunt ocupate cu atomii M_1, iar nodurile n'' sunt ocupate de atomii cu masele M_2. Nu este esențial ca masele să fie diferite, dar dacă cei doi atomi nu sunt echivalenți atunci vor fi diferite fie constantele de forță, fie masele. Dacă a este constanta rețelei pentru celula elementară unidimensională şi, în ipoteza că fiecare atom interacționează numai cu vecinii cei mai apropiați, putem scrie ecuațiile de mişcare ale atomilor n' şi n'',

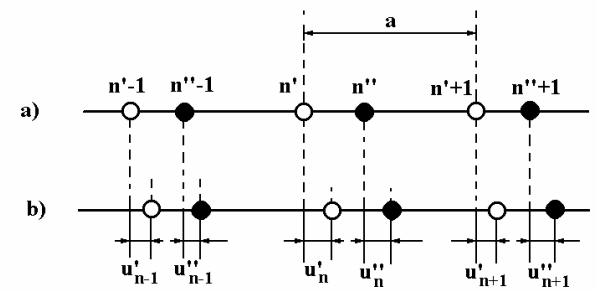


Fig.4.5. Structura unui lanț linear biatomic (a) şi deplasările atomilor față de pozițiile de echilibru (b).

$$M_1 \cdot \frac{d^2 u'_n}{dt^2} = -\beta_1 \cdot (u'_n - u''_n) - \beta_2 \cdot (u'_n - u''_{n-1});$$
$$M_2 \cdot \frac{d^2 u''_n}{dt^2} = -\beta_1 \cdot (u''_n - u'_n) - \beta_2 \cdot (u''_n - u'_{n+1}). \qquad (4.2.1)$$

În scrierea ecuațiilor (4.2.1) noi am presupus că forța cvasielastică de interacțiune dintre atomii n' şi n" are coeficientul β_1, iar dintre atomii n' şi $(n''-1)$ are coeficientul β_2. Mărimile u' şi u''

reprezintă deplasările atomilor față de pozițiile de echilibru. Vom căuta o soluție a sistemului (4.2.1) sub forma a două unde progresive cu amplitudinile u_0' şi respectiv, u_0'', adică ,

$$u_n' = u_0' \cdot \exp[i \cdot (Kan + \omega t)]; \quad u_n'' = u_0'' \cdot \exp[i \cdot (Kan + \omega t)], \tag{4.2.2}$$

unde K şi ω sunt vectorul de undă şi respectiv, frecvența ciclică (aceleaşi în ambele expresii), iar amplitudinile $u_0' \neq u_0''$. Introducând (4.2.2) în (4.2.1), după o serie de operații algebrice obținem,

$$\left.\begin{aligned} \left[\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M_1}\right] \cdot u_0' + \left[\frac{\beta_1 + \beta_2 e^{-iaK}}{M_1}\right] \cdot u_0'' = 0 \\ \left[\frac{\beta_1 + \beta_2 e^{iaK}}{M_2}\right] \cdot u_0' + \left[\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M_2}\right] \cdot u_0'' = 0 \end{aligned}\right\}. \tag{4.2.3}$$

Acest sistem de ecuații lineare şi omogene, cu necunoscutele u_0' şi u_0'' (care pot fi complexe), are soluții diferite de zero numai dacă determinantul coeficienților este egal cu zero,

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M_1} & \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{-iaK}}{M_1} \\ \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{iaK}}{M_2} & \omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M_2} \end{vmatrix} = 0,$$

sau,

$$\omega^4 - \omega^2 \cdot \frac{(\beta_1 + \beta_2) \cdot (M_1 + M_2)}{M_1 M_2} + \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2 \frac{Ka}{2}}{M_1 M_2} = 0 .$$

Rezolvând această ecuație în raport cu ω^2 obținem,

$$\omega_1^2 = \frac{\omega_0^2}{2} \cdot \left\{1 - \left(1 - \gamma^2 \cdot \sin^2 \frac{Ka}{2}\right)^{1/2}\right\}, \tag{4.2.4}$$

şi respectiv,

$$\omega_2^2 = \frac{\omega_0^2}{2} \cdot \left\{1 + \left(1 - \gamma^2 \cdot \sin^2 \frac{Ka}{2}\right)^{1/2}\right\} \tag{4.2.5}$$

unde,

$$\omega_0^2 = \frac{(\beta_1+\beta_2)\cdot(M_1+M_2)}{M_1M_2} \quad \text{şi} \quad \gamma^2 = 16\cdot\frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\cdot\frac{M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}. \qquad (4.2.6)$$

Mărimea γ din (4.2.4) şi (4.2.5), aşa cum se poate observa din (4.2.6), atinge valoarea maximă $\gamma = 1$ când $\beta_1 = \beta_2$ şi $M_1 = M_2$. Astfel, tot timpul,

$$\gamma^2 \cdot \sin^2\frac{Ka}{2} \le 1,$$

şi deci frecvenţele ω_1 şi ω_2, din (4.2.4) şi (4.2.5), vor fi reale. La fel ca în cazul tratat anterior, observăm că soluţiile (4.2.2) satisfac ecuaţiile de mişcare (4.2.1) dacă frecvenţa ciclică ω este legată de vectorul de undă K prin relaţiile de dispersie (4.2.4) şi (4.2.5). Deosebirea esenţială faţă de cazul anterior constă în faptul că pentru reţeaua lineară cu doi atomi în celula elementară se obţin două ramuri de dispersie: una din ele,

$$\omega_1 = \omega_{ac}(K),$$

şi se numeşte ***ramura acustică***, iar cealaltă este,

$$\omega_2 = \omega_{op}(K),$$

şi se numeşte ***ramura optică***. La fel ca în paragraful anterior se poate arăta că forma soluţiilor (4.2.2) nu îşi restrânge generalitatea dacă analizăm variaţiile vectorului de undă K numai în intervalul redus. Să analizăm soluţiile (4.2.4) şi (4.2.5) în două situaţii limită: cazul lungimilor de undă mari şi cazul lungimilor de undă mici. Pentru K=0 şi $K = \frac{\pi}{a}$, obţinem imediat,

$$\omega_1(0) = \omega_{ac}(0); \quad \omega_1\left(\frac{\pi}{a}\right) = \omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}\cdot\sqrt{1-\sqrt{1-\gamma^2}}, \qquad (4.2.7)$$

$$\omega_2(0) = \omega_{op}(0); \quad \omega_2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \omega_{op}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}\cdot\sqrt{1+\sqrt{1-\gamma^2}}. \qquad (4.2.8)$$

Din aceste relaţii observăm că,

$$\omega_{op}(0) = \omega_0 > \omega_{op}\left(\frac{\pi}{a}\right) > \omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right) > \omega_{ac}(0) = 0. \qquad (4.2.9)$$

Pentru lungimi de undă mari, când $\lambda \gg a$ sau $Ka \ll 1$, iar $\sin\frac{Ka}{2} \approx \frac{Ka}{2}$, din relaţiile (4.2.4) şi (4.2.5) rezultă,

$$\omega_1 = \omega_{ac} \approx \frac{1}{4}\omega_0 \gamma a K; \qquad \omega_2 = \omega_{op} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{\gamma^2 a^2}{32} \cdot K^2\right). \tag{4.2.10}$$

De asemenea, se poate uşor arăta că dacă $\gamma \neq 1$, atunci,

$$\left(\frac{d\omega_{ac}}{dK}\right)_{K=\frac{\pi}{a}} = \left(\frac{d\omega_{op}}{dK}\right)_{K=\frac{\pi}{a}} = 0. \tag{4.2.11}$$

Analizând relațiile (4.2.7)-(4.2.11) rezultă că ramurile de dispersie sunt determinate univoc şi au o comportare ca cea prezentată în figura 4.6. Dependențele din această figură se realizează

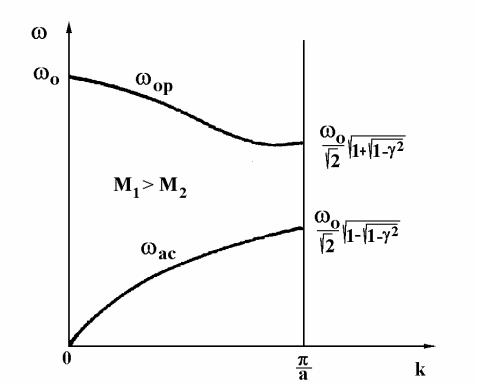


Fig.4.6. Ramurile relației de dispersie pentru o rețea lineară cu doi atomi diferiți în celula elementară .

atâta timp cât $\gamma^2 < 1$, iar pentru aceasta este suficient ca fie $M_1 \neq M_2$, fie $\beta_1 \neq \beta_2$.

Subliniem, încă odată, particularitățile ramurilor acustice şi optice. Pentru $\lambda \to \infty$, frecvența $\omega_{ac} \to 0$, iar $\omega_{op} \to \omega_0 \neq 0$. Dacă $M_1 = M_2 = M$, şi $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, atunci $\gamma^2 = 1$, iar din (4.2.4) şi (4.2.5) obținem imediat,

$$\omega_{ac} = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \cdot \left|\sin\frac{aK}{4}\right|; \quad \omega_{op} = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \cdot \left|\cos\frac{aK}{4}\right|. \tag{4.2.12}$$

În acest caz, când atomii sunt identici iar forțele de legătură sunt aceleaşi, distanțele dintre atomi trebuie să fie aceleaşi şi deci constanta rețelei în notațiile din figura 4.5 este egală cu a/2, adică este de două ori mai mică decât în cazul anterior.

Acum noi trebuie să analizăm variația vectorului de undă în intervalul $\left(0, \frac{\pi}{a/2}\right)$. Se poate

uşor observa că lui $\omega_{ac}(K)$ din (4.2.12) îi corespunde $\omega_{ac}(K)$ din (4.2.10), pentru $K \in \left(0, \frac{1}{2}\cdot\frac{\pi}{a/2}\right)$, iar lui $\omega_{op}(K)$ din (4.2.10) îi corespunde $\omega_{ac}(K)$ din (4.2.10), dar pentru $K \in \left(\frac{1}{2}\cdot\frac{\pi}{a/2}, \frac{\pi}{a/2}\right)$, cu valorile echivalente ale lui K, egale cu $K' = \frac{2\pi}{a} - K$. Într-adevăr,

$$\cos\frac{K'a}{4} = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{Ka}{4}\right) = \sin\frac{Ka}{4}.$$

Să analizăm mai departe caracterul oscilațiilor atomilor din ramurile acustice şi optice. Din (4.2.2) şi (4.2.3) rezultă imediat,

$$\frac{u'_n}{u''_n} = \frac{u'_0}{u''_0} = \frac{\beta_1 + \beta_2\cdot e^{-iKa}}{(\beta_1+\beta_2) - M_1\omega^2}\cdot \tag{4.2.13}$$

Să observăm că pentru K=0 şi $K = \pi/a$, factorul $e^{-iKa} = 1$ şi respectiv, $e^{-iKa} = -1$. În ambele cazuri, aşa cum se poate observa din (4.2.13), atât amplitudinile u'_0 şi u''_0 cât şi deplasările u'_n şi u''_n sunt reale.

Să analizăm, mai întâi, cazul lungimilor de undă mari, când $\lambda \to \infty$ şi $K \to 0$. În acest caz, $e^{-iKa} = e^{iKa} = 1$. Utilizând expresiile (4.2.7) şi (4.2.8), din (4.2.13) rezultă imediat,

$$\left(\frac{u'_n}{u''_n}\right)_{ac} = 1; \quad \left(\frac{u'_n}{u''_n}\right)_{op} = -\frac{M_1}{M_2}. \tag{4.2.14}$$

Prin urmare, în ramura acustică a oscilațiilor deplasările atomilor sunt sincronizate, adică în orice moment abaterile ionilor de la pozițiile de echilibru sunt aceleaşi, iar celula elementară se deplasează ca un întreg. O situație similară are loc şi la propagarea undelor elastice. De aceea, această ramură de oscilație a fost denumită ***ramură acustică.*** Să considerăm acum ramura optică a oscilațiilor cu lungimi de undă foarte mari $(K \to 0)$. În acest caz atomii din celula elementară oscilează în opoziție de fază în aşa fel încât centrul lor de greutate rămâne nemişcat, adică $(u'_n M_2 + u''_n M_1) = 0$. Dacă celula elementară a cristalului este formată din ioni de sarcini opuse, atunci ramura optică a oscilațiilor este legată de modificarea momentului electric dipolar al celulei. Astfel, oscilațiile în opoziție de fază vor da naştere unor dipoli electrici, care pot interacționa cu radiația electromagnetică. De aceea, această ramură de oscilație a fost numită şi ***ramură optică.***

Mai departe vom analiza cazul lungimilor de undă scurte, când $\lambda = 2a$ şi $K = 2\pi/\lambda = \pi/a$. În acest caz, $e^{-iKa} = e^{iKa} = -1$. Utilizând expresiile (4.2.7) şi (4.2.8), pentru $\omega(\pi/a)$, din (4.2.13) obținem imediat,

$$\frac{u_n'}{u_n''} = \frac{\dfrac{(\beta_1-\beta_2)}{(\beta_1+\beta_2)}}{1-\dfrac{M_1+M_2}{2M_2}\cdot\left\{1\pm\sqrt{1-\dfrac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\cdot\dfrac{16M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}}\right\}}. \qquad (4.2.15)$$

unde semnul "-", din fața radicalului, corespunde ramurii acustice, iar semnul "+", corespunde ramurii optice. În cazul de față prezintă interes analizarea unor cazuri particulare.

Dacă $\beta_1 = \beta_2$, atunci numărătorul din (4.2.15) este egal cu zero, iar numitorul este diferit de zero şi egal cu $(M_2 - M_1)/M_2$, pentru ramura acustică când $M_1 < M_2$ şi este egal cu $(M_1 - M_2)/M_2$, pentru ramura optică când $M_1 > M_2$. Astfel rezultă că,

- $u_n' = 0$ şi $u_n'' \neq 0$, pentru ramura acustică, când $M_1 < M_2$ şi
- $u_n' \neq 0$ şi $u_n'' = 0$, pentru ramura optică, când $M_1 > M_2$.

Pentru lungimi de undă scurte, apropiate de limita $\lambda = 2a$, în ramura acustică rămân nemişcați atomii mai uşori (cu masa M_1), dar oscilează cei mai grei (cu masa M_2). În ramura optică a oscilațiilor situația este inversă.

Noi am analizat pentru ramura acustică cazul când $M_1 < M_2$, iar pentru ramura optică cazul când $M_1 > M_2$. Acest lucru l-am făcut numai din comoditate. Dacă am presupune că pentru ramura acustică (semnul "-" în fața radicalului din relația (4.2.15)) avem $M_1 > M_2$, atunci $(u_n'/u_n'') = (0/0)$. După ce ridicăm această nedeterminare obținem $(u_n'/u_n'') = \infty$, adică $u_n' \neq 0$ şi $u_n'' = 0$. În aceste condiții ajungem din nou la concluzia de mai sus şi anume că în ramura acustică rămân nemişcați atomii uşori şi oscilează cei mai grei. Să analizăm în continuare un al doilea caz, când $M_1 = M_2$, iar $\beta_1 > \beta_2$. Numitorul expresiei (4.2.15) în acest caz va fi,

$$1 - 1 \pm \frac{\sqrt{(\beta_1-\beta_2)^2}}{(\beta_1+\beta_2)} = \pm\frac{\sqrt{(\beta_1-\beta_2)^2}}{(\beta_1+\beta_2)},$$

adică este egal cu $(\beta_1-\beta_2)/(\beta_1+\beta_2)$, pentru ramura acustică şi cu, $-(\beta_1-\beta_2)/(\beta_1+\beta_2)$ pentru ramura optică. Prin urmare,

$$\left(\frac{u_n'}{u_n''}\right)_{ac} = 1; \quad \left(\frac{u_n'}{u_n''}\right)_{op} = -1. \qquad (4.2.16)$$

ceea ce înseamnă că, în cazul undelor scurte, atomii oscilează în ramura acustică în fază, iar în ramura optică în antifază. În mod similar se poate analiza cazul când $\beta_1 < \beta_2$ şi atunci,

$$\left(\frac{u_n'}{u_n''}\right)_{ac} = -1; \qquad \left(\frac{u_n'}{u_n''}\right)_{op} = 1\cdot \tag{4.2.17}$$

În continuare, la fel ca în cazul rețelei unidimensionale simple, se pot introduce condițiile ciclice de periodicitate Born-Karmann, unde acum N reprezintă numărul celulelor elementare şi apoi se poate determina numărul de oscilații $\frac{dz}{d\omega}$ atât pentru ramura optică cât şi pentru ramura acustică.

4.3. COORDONATELE NORMALE PENTRU REȚEAUA LINEARĂ SIMPLĂ.

Mai sus noi am analizat oscilațiile unei rețele lineare simple şi am arătat că expresia (4.1.9) satisface ecuația de mişcare (4.1.8) dacă este satisfăcută relația de dispersie (4.1.11). Evident, undele armonice (4.1.9) nu descriu sub forma cea mai generală mişcarea atomilor din lanțul linear. Sub forma cea mai generală mişcarea atomilor poate fi descrisă de o superpoziție lineară a tuturor undelor de forma (4.1.9). Fiecare undă este,

$$u_n = A_K e^{i(Kan-\omega t)} + A_K^* e^{-i(Kan-\omega t)} = 2|A_K|\cos(Kan - \omega_K t + \alpha_K),$$

unde,

$$A_K = |A_K| e^{i\alpha_K}.$$

Prin urmare, în cazul cel mai general deplasările atomilor vor avea forma,

$$u_n = \sum_K [A_K e^{i(Kan-\omega t)} + A_K^* e^{-i(Kan-\omega t)}] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_K [a_K e^{i(Kan-\omega t)} + a_K^* e^{-i(Kan-\omega t)}], \tag{4.3.1}$$

unde,

$$a_K = \sqrt{N} \cdot A_K \cdot e^{-i\omega_K t}.$$

În scrierea relației (4.3.1) noi am presupus că rețeaua satisface condiția de ciclicitate, astfel că sumarea în (4.3.1) se face după toate cele N valori discrete ale vectorului de undă,

$$K = \frac{2\pi}{aN} \cdot g; \qquad (g = 1, 2, \cdots, N).$$

Aşa cum vom vedea mai jos, mărimile a_K sau, mai precis, unele combinații lineare simple ale acestora, vor juca rolul de ***coordonate normale*** şi respectiv, de ***impulsuri generalizate*** pentru

sistemul linear de atomi identici. Astfel, relația (4.3.1) se poate analiza ca o transformare de la coordonatele obişnuite la coordonatele normale şi impulsurile generalizate (mărimile a_K sunt complexe şi de aceea lor le corespund 2N mărimi reale). Această transformare are un caracter ceva mai general deoarece vechile coordonate u_n sunt exprimate simultan în funcție de noile coordonate normale şi impulsurile corespunzătoare. Energia cinetică E_c şi energia potențială E_p, pentru lanțul atomic, vor fi,

$$E_c = \frac{M}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} \dot{u}_n^2; \tag{4.3.2}$$

$$E_p = \frac{\beta}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} (u_n - u_{n-1})^2. \tag{4.3.3}$$

Aşa cum era de aşteptat, forța care acționează asupra atomului n din şir va fi dată de relația,

$$F_n = -\frac{\partial E_p}{\partial u_n} = -\beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) ,$$

care coincide cu relația (4.1.7).

Utilizând formula (4.3.1) şi observând că $\dot{a}_K = -i\omega a_K$ şi $\dot{a}_K^* = i\omega a_K^*$, pentru energia cinetică obținem,

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{M}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} \dot{u}_n \cdot \dot{u}_n = \\ &= \frac{M}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sum_{K} [\dot{a}_K e^{iKan} + \dot{a}_K^* e^{-iKan}] \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sum_{K'} [\dot{a}_{K'} e^{iK'an} + \dot{a}_{K'}^* e^{-iK'an}] \right\} = \\ &= -\frac{M}{2N} \cdot \sum_{K,K'} \sum_{n=1}^{N} \omega_K \omega_{K'} \cdot \Big[a_K a_{K'} e^{i(K+K')an} - a_K a_{K'}^* e^{i(K-K')an} - \\ &\qquad - a_K^* a_{K'} e^{-i(K-K')an} + a_K^* a_{K'}^* e^{-i(K+K')an} \Big]. \end{aligned} \tag{4.3.4}$$

Ținând cont de faptul că,

$$\sum_{n=1}^{N} e^{iKan} = \sum_{n=1}^{N} e^{i\frac{2\pi}{N}gn} = \begin{cases} 0, & \text{pentru } K \neq 0 \,(\text{sau } g \neq 0), \\ N, & \text{pentru } K = 0 \,(\text{sau } K = \dfrac{2\pi}{a} \cdot \text{nr.intreg}). \end{cases} \tag{4.3.5}$$

în sumarea după n a primului termen din paranteza acoladă obținem,

$$\sum_{n=1}^{N} e^{i(K+K')an} = \begin{cases} 0, & \text{pentru } K + K' \neq 0, \\ N, & \text{pentru } K + K' = 0. \end{cases} \tag{4.3.6}$$

În mod similar pot fi sumați şi ceilalți termeni din paranteza acoladă a expresiei (4.3.4) şi, ținând cont de faptul că $\omega_{-K} = \omega_{+K}$ obținem,

$$E_c = \frac{M}{2} \cdot \sum_K \omega_K^2 (2a_K a_K^* - a_K a_{-K} - a_K^* a_{-K}^*). \tag{4.3.7}$$

Să exprimăm acum energia potențială (4.3.3) în funcție de mărimile a_K şi $a_{K'}^*$. Dacă introducem (4.3.1) în (4.3.3), obținem,

$$E_p = \frac{\beta}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} (u_n - u_{n-1}) \cdot (u_n - u_{n-1}) =$$

$$= \frac{\beta}{2N} \cdot \sum_{n=1}^{N} \sum_{K,K'} [a_K e^{iKan} + a_K^* e^{-iKan} - a_K e^{-iKa} \cdot e^{iKan} - a_K^* e^{iKa} \cdot e^{-iKan}] \cdot$$

$$\cdot [a_{K'} e^{iK'an} + a_{K'}^* e^{-iK'an} - a_{K'} e^{-iK'a} \cdot e^{iK'an} - a_{K'}^* e^{iK'a} \cdot e^{-iK'an}].$$

Înmulțind parantezele pătrate şi regrupând termenii obținem relația,

$$\begin{aligned} E_p = \frac{\beta}{2N} \cdot \sum_{K,K'} \sum_{n=1}^{N} \{ & a_K a_{K'} [1 + e^{-i(K+K')a} - e^{-iKa} - e^{-iK'a}] \cdot e^{i(K+K')an} + \\ & + a_K a_{K'}^* [1 + e^{-i(K-K')a} - e^{iK'a} - e^{iKa}] \cdot e^{i(K-K')an} + \\ & + a_K^* a_{K'} [1 + e^{i(K-K')a} - e^{-iKa} - e^{-iK'a}] \cdot e^{i(K'-K)an} + \\ & + a_K^* a_{K'}^* [1 + e^{i(K+K')a} - e^{iKa} - e^{iK'a}] \cdot e^{-i(K+K')an} \}. \end{aligned} \tag{4.3.8}$$

Ținând cont de (4.3.6), observăm că prin sumarea după n obținem un rezultat diferit de zero şi egal cu N numai în acele cazuri când $K' = -K$ sau $K' = +K$. În aceste condiții toate parantezele pătrate din (4.3.8) vor fi egale cu,

$$2 - e^{-iKa} - e^{iKa} = 2(1 - \cos Ka) = 4 \sin^2 \frac{Ka}{2} = \frac{M\omega_K^2}{\beta}.$$

În deducerea acestei expresii s-a ținut cont şi de relația (4.1.11). Prin urmare, energia potențială va fi dată de relația,

$$E_p = \frac{M}{2} \cdot \sum_K \omega_K^2 (2a_K a_K^* + a_K a_{-K} + a_K^* a_{-K}^*). \tag{4.3.9}$$

Energia totală a lanțului de atomi va fi,

$$E = E_c + E_p = 2M \cdot \sum_K \omega_K^2 a_K a_K^*. \tag{4.3.10}$$

Dacă definim mărimile x_K şi p_K cu ajutorul egalităților,

$$x_K = a_K + a_K^* = 2\mathrm{Re}\{a_K\};\ p_K = \frac{M\omega_K}{i}(a_K - a_K^*) = \frac{M\omega_K}{i}2\mathrm{Im}\{a_K\}, \qquad (4.3.11)$$

rezultă că,

$$a_K = \frac{1}{2}\left(x_K + i\frac{p_K}{M\omega_K}\right);\quad a_K^* = \frac{1}{2}\left(x_K - i\frac{p_K}{M\omega_K}\right), \qquad (4.3.12)$$

Introducând aceste expresii pentru a_K şi a_K^* în relația (4.3.9), obținem,

$$E = \sum_K \left\{\frac{1}{2M}p_K^2 + \frac{1}{2}M\omega_K^2 x_K^2\right\} = \sum_K H_K, \qquad (4.3.13)$$

unde,

$$H_K = \frac{1}{2M}p_K^2 + \frac{1}{2}M\omega_K^2 x_K^2. \qquad (4.3.14)$$

Expresia (4.3.13), pentru energia totală a sistemului, reprezintă o sumă de hamiltoniene corespunzătoare unor oscilatori armonici independenți, de forma (4.3.14). În felul acesta, fiecărui vector de undă K îi corespunde o oscilație independentă, adică un mod normal de frecvență ω_K. Numărul de moduri normale este deci egal cu N, adică numărul valorilor posibile ale lui K. Vom arăta, mai departe, că, coordonatele normale p_K şi x_K satisfac ecuații armonice de mişcare. În acest scop, să scriem ecuațiile de mişcare, corespunzătoare hamiltonianului (4.3.14),

$$\dot{x}_K = \frac{\partial H_K}{\partial p_K} = \frac{p_K}{M};\qquad \dot{p}_K = -\frac{\partial H_K}{\partial x_K} = -M\omega_K^2 x_K. \qquad (4.3.15)$$

Dacă derivăm încă odată după timp şi folosim ecuațiile (4.3.15) se obține,

$$\ddot{x}_K + \omega_K^2 x_K = 0;\qquad \ddot{p}_K + \omega_K^2 p_K = 0. \qquad (4.3.16)$$

de unde rezultă că p_K şi x_K variază armonic în timp $(x_K,\ p_K \approx e^{i\omega_K t})$. Energia totală medie a sistemului de oscilatori (clasici) se poate calcula folosind teorema echipartiției energiei, conform căreia energia medie (cinetică+potențială), pe grad de libertate, este egală cu k_0T. Pentru N oscilatori avem $E = Nk_0T$ şi deci, căldura specifică a cristalului unidimensional este $C_v = Nk_0$.

Ținând cont de faptul că sistemul cristalin este format din particule microscopice, care se supun legilor mecanicii cuantice, o tratare mai riguroasă a acestei probleme se poate face numai cu ajutorul mecanicii cuantice. Pentru a cuantifica oscilațiile rețelei cristaline, vom trata coordonatele

normale p_K şi x_K ca operatori care satisfac relaţiile de comutare,

$$\left.\begin{aligned}[\hat{x}_K, \hat{p}_{K'}] &= i\hbar\delta_{K,K'};\\ [\hat{x}_K, \hat{x}_{K'}] &= [\hat{p}_K, \hat{p}_{K'}] = 0.\end{aligned}\right\} \tag{4.3.17}$$

Dacă punem $\hat{p}_K = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x_K}$, atunci hamiltonianul sistemului cuantic se poate scrie sub forma,

$$\hat{H} = \sum_K \left[-\frac{\hbar}{2M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x_K^2} + \frac{M\omega_K^2}{2}\cdot x_K^2 \right] = \sum_K \hat{H}_K \tag{4.3.18}$$

Ecuaţia Schrödinger, corespunzătoare sistemului, va fi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{4.3.19}$$

unde,

$$\Psi = \prod_K \Psi_K \quad \text{şi} \quad E = \sum_K E_K, \tag{4.3.20}$$

iar Ψ_K şi E_K sunt funcţiile de undă şi respectiv, energiile corespunzătoare modului de vibraţie K şi se obţin din rezolvarea ecuaţiilor,

$$\hat{H}_K\Psi_K = E_K\Psi_K, \tag{4.3.21}$$

Aşa cum se ştie din mecanica cuantică, energia oscilatorului cuantic este dată de relaţia,

$$E_K = \hbar\omega_K\left(N_K + \frac{1}{2}\right), \tag{4.3.22}$$

unde $N_K = 0, 1, 2, 3, \ldots$. Din această relaţie observăm că oscilatorii armonici se pot găsi în diferite stări energetice, descrise de N_K, iar starea fundamentală a sistemului corespunde valorilor lui $N_K = 0$. Prin urmare, energia totală a unui astfel de sistem de oscilatori, aflaţi în starea fundamentală, va fi,

$$E_0 = \sum_K \frac{1}{2}\cdot\hbar\omega_K,$$

şi se numeşte ***energie de zero*** a vibraţiilor reţelei.

În termenii mecanicii cuantice, putem asocia fiecărui mod de oscilaţie o particulă cu energia E_K. Această particulă, la care s-a ajuns prin cuantificarea mişcărilor decuplate ale modurilor normale de oscilaţie, se numeşte ***fonon*** şi reprezintă cuanta câmpului de vibraţie a reţelei cristaline. Aceste

particule pot fi puse în evidență pe baza unor experiențe de interacțiune a cristalului cu fascicule de electroni, fotoni, neutroni, etc. Pentru a defini complet fononul, trebuie să-i asociem, pe lângă energie, şi un impuls. Mărimea care joacă rolul de impuls al fononului este $\hbar\vec{K}$. Din cele prezentate mai sus rezultă că mărimea $\vec{K}$ este definită până la un vector al rețelei reciproce, $\frac{2\pi}{a}\cdot g$, de unde rezultă că $\hbar\vec{K}$ nu reprezintă un impuls în sensul obişnuit al cuvântului, ci o mărime care se numeşte ***cvasiimpuls***. Acesta este motivul pentru care fononii sunt ***cvasiparticule***. În cazul rețelei lineare complexe atât ramurilor acustice ale oscilațiilor cât şi celor optice le corespund moduri normale de vibrație şi respectiv fononi. Astfel, în cazul acestei rețele putem vorbi atât de ***fononi acustici*** cât şi de ***fononi optici***. Într-un astfel de caz, pentru a obține energia totală a rețelei cristaline, trebuie să ținem cont de toate ramurile de oscilație, adică,

$$E=\sum_{\vec{K}}\sum_{j=1}^{j=p}\hbar\omega_{Kj}\cdot\left(N_{Kj}+\frac{1}{2}\right), \qquad (4.3.24)$$

unde p reprezintă numărul atomilor din celula elementară, iar j este ramura de oscilație. Generalizarea noțiunilor de mai sus pentru cazul tridimensional nu prezintă dificultăți principiale, doar aparatul matematic este ceva mai complicat. Din aceste motive vom prezenta calitativ principalele rezultate ale teoriei.

4.4. OSCILAȚIILE REȚELEI TRIDIMENSIONALE.

O primă observație pe care trebuie să o facem încă de la început constă în aceea că datorită existenței a trei grade de libertate pentru fiecare atom mărimile caracteristice (amplitudinea şi cvasiimpulsul) vor fi vectori. Astfel undele elastice ale rețelei cristaline vor fi caracterizate, în plus, şi prin vectorul de polarizare. Oscilațiile care se produc în direcția vectorului de propagare $\vec{K}$ se numesc ***oscilații longitudinale***, iar cele care sunt perpendiculare pe $\vec{K}$ se numesc ***oscilații transversale***. Aşa cum se ştie, oscilațiile pur longitudinale sau pur transversale nu se pot realiza decât într-un mediu izotrop (gaz, lichid, amorf) sau numai după anumite direcții de simetrie în cristal. Pentru o direcție arbitrară în cristal această clasificare nu mai este posibilă, iar vectorii de polarizare pot avea orientări arbitrare față de vectorul de propagare. Dacă cristalul tridimensional conține p atomi pe celula elementară, atunci vor exista 3p ramuri de oscilație din care 3 ramuri acustice şi (3p-3) ramuri optice. Dacă este posibilă clasificarea în oscilații transversale şi longitudinale atunci vom avea trei ramuri acustice din care una este ***acustică longitudinală*** (AL) şi două sunt ***acustice transversale*** (AT) şi, la fel, pentru fiecare din ramurile optice, una este ***optică longitudinală*** (OL), iar altele două sunt ***optice transversale*** (OT). În multe situații reale, datorită unor proprietăți de simetrie cristalină, ramurile transversale degenerează în câte o singură ramură de oscilație.

Remarcăm faptul că, la fel ca în cazul unidimensional, vectorul de propagare a undelor elastice $\vec{K}$, este definit numai în prima zonă Brillouin a rețelei reciproce, deoarece valorile $\vec{K}$ şi $\vec{K}+\vec{g}$, sunt echivalente din punct de vedere fizic, aşa cum reiese din forma generală a soluției,

$$\vec{u}_n = \vec{u}_0 \exp[i(\vec{K}\cdot\vec{R} - \omega t)]. \tag{4.4.1}$$

Prin urmare, orice funcție care depinde de vectorul de undă $\vec{K}$, va fi periodică cu o perioadă egală cu perioada rețelei reciproce. În particular, pentru frecvențele ciclice putem scrie,

$$\omega(\vec{K} + \vec{g}) = \omega(\vec{K}), \tag{4.4.2}$$

Vectorul $\vec{K}$ va lua atâtea valori după fiecare direcție cristalografică câte celule există pe direcția respectivă a cristalului. Dacă după direcțiile $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, există N_1, N_2 şi respectiv, N_3 celule, atunci vectorul $\vec{K}$ va lua exact $N = N_1N_2N_3$ valori, adică tot atâtea valori câte celule există în cristal. Acest lucru se poate demonstra uşor dacă se aplică condiția de ciclicitate ecuației (4.4.1),

$$\vec{u}_0 \exp[i(\vec{K}\cdot\vec{R}_{N+1} - \omega t)] = \vec{u}_0 \exp[i(\vec{K}\cdot\vec{R}_1 - \omega t)],$$

unde,

$$\vec{R}_{N+1} = (N_1+1)\vec{a} + (N_2+1)\vec{b} + (N_3+1)\vec{c};\ \vec{R}_1 = 1\cdot\vec{a} + 1\cdot\vec{b} + 1\cdot\vec{c},$$

sau,

$$\exp[i\vec{K}\cdot\vec{R}_N] = 1, \tag{4.4.4}$$

din care se obține imediat,

$$\exp[i\vec{K}\cdot N_1\vec{a}] = 1;\quad \exp[i\vec{K}\cdot N_2\vec{a}] = 1;\quad \exp[i\vec{K}\cdot N_3\vec{a}] = 1,$$

sau,

$$K_x = \frac{2\pi}{aN_1}\cdot g_1;\quad K_y = \frac{2\pi}{bN_2}\cdot g_2;\quad K_z = \frac{2\pi}{cN_3}\cdot g_3, \tag{4.4.5}$$

unde K_x, K_y şi K_z sunt proiecțiile lui $\vec{K}$ pe axele cristalografice, iar g_1, g_2 şi g_3 sunt trei numere întregi, determinate prin inegalitățile,

$$1 \le g_i \le N_i;\quad (i = 1, 2, 3). \tag{4.4.6}$$

Prin urmare, se observă că există $N = N_1N_2N_3$ valori permise ale lui $\vec{K}$ în prima zonă Brillouin. Energia totală a unui sistem de oscilatori cuantici, pentru cristalul tridimensional, este dată de expresia,

$$E = \sum_{\vec{K}}\sum_{j=1}^{3p}\hbar\omega_{Kj}\left(N_{Kj} + \frac{1}{2}\right), \tag{4.4.7}$$

unde,

$$E_f = \sum_{\vec{K}} \sum_{j=1}^{3p} \hbar\omega_{Kj} N_{Kj}, \tag{4.4.8}$$

reprezintă energia sistemului de fononi (cuante ale oscilațiilor atomilor în jurul pozițiilor de echilibru), iar

$$E_0 = \sum_{\vec{K}} \sum_{j=1}^{3p} \frac{1}{2} \cdot \hbar\omega_{Kj}, \tag{4.4.9}$$

reprezintă ***energia de zero a rețelei***. Ea corespunde stării fundamentale a cristalului, când $N_{\vec{K}j} = 0$.

Din relația (4.4.7) remarcăm faptul că dacă numărul de fononi într-o stare dată variază cu o unitate, atunci energia oscilatorului armonic variază cu cantitatea $\hbar\omega_{Kj}$. Astfel, energia $\varepsilon_j = \hbar\omega_K$ reprezintă o ***cuantă de energie*** a oscilațiilor cuantificate ale rețelei, adică ***energia fononului***. Atribuind fononului şi impulsul $\vec{p}_j = \hbar\vec{K}_j$, fononul poate fi considerat ca o ***cvasiparticulă***. Cvasiimpulsul $\vec{p}_j = \hbar\vec{K}_j$ este definit cu o precizie până la un vector $\vec{g}$ al rețelei reciproce, deoarece vectorul $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{g}$ nu conduce la stări distincte din punct de vedere fizic față de cele definite de vectorul $\vec{K}$. Justificarea în mod riguros a introducerii cvasiimpulsului $\vec{p}_j = \hbar\vec{K}_j$ se poate obține din analizarea proceselor de interacțiune ale electronilor cu fononii. Conceptul de fononi este util în descrierea mişcării colective a tuturor atomilor sau ionilor din nodurile rețelei cristaline. Această mişcare colectivă, reprezentată prin oscilațiile normale, este cuantificată, iar fononii, cărora li se asociază o energie şi un cvasiimpuls, se comportă ca particule doar atâta timp cât există sistemul fizic în care sunt definiți, adică rețeaua cristalină şi mişcarea colectivă a atomilor sau ionilor. În acest fel este justificată denumirea de ***cvsiparticule*** a fononilor.

Prezența fononilor arată că energia totală a rețelei este mai mare decât energia stării de zero. Astfel, rețeaua se află în starea excitată iar fononii caracterizează excitațiile elementare ale rețelei. Exprimând o proprietate colectivă a ionilor care interacționează în corpul solid, fononii pot fi considerați a fi cvasiparticule de tipul excitațiilor elementare colective. Astfel, prin introducerea conceptului de fonon, în aproximația armonică, rețeaua cristalină poate fi descrisă ca un gaz de fononi liberi, care nu interacționează între ei şi căruia i se pot aplica legile statisticii cuantice. Cum într-o stare dată $\vec{K}_j$ se poate afla un număr arbitrar $N_{Kj} = 1, 2, \ldots$ de fononi, aceştia satisfac statistica Bose-Einstein. În aceste condiții trebuie să avem în vedere că potențialul chimic al gazului fononic este egal cu zero. Într-adevăr, deoarece numărul total de fononi N_f din sistem nu este constant, atunci el se determină, în starea de echilibru termodinamic, din condiția de minim a energiei libere, adică,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = 0,$$

dar cum $(\partial F / \partial n)_{T,V}$ defineşte tocmai potențialul chimic (n reprezintă numărul de particule din sistem) rezultă că acesta este egal cu zero. Prin urmare, în statistica Bose-Einstein, numărul mediu de fononi, care se află în starea $\vec{K}$, este dat de formula lui Planck,

$$\overline{N}_K = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega(\vec{K})}{k_0 T} \right) - 1 \right]^{-1} . \qquad (4.4.10)$$

Rezumând cele arătate mai sus rezultă că exista două modalități echivalente pentru a descrie micile oscilații ale atomilor rețelei cristaline:

- metoda oscilatorilor armonici care sunt caracterizați prin vectorul de undă $\vec{K}_j$ din ramura de oscilație j;
- metoda corpusculară, unde oscilațiile atomilor din nodurile rețelei sunt tratate ca un gaz ideal de fononi liberi, a căror energie este legată de frecvențele oscilațiilor normale prin relația lui de Broglie. Starea fononului este descrisă prin vectorul de undă $\vec{K}_j$ şi numărul j.

Energia rețelei excitate (fără energia de zero) este dată de:

a) suma energiilor oscilatorilor armonici sau de,

b) energia gazului de fononi, iar creşterea (sau micşorarea) energiei rețelei poate fi determinată de: 1) trecerea unuia sau a mai mulți oscilatori armonici într-o stare cu un număr mai mare (sau mai mic); 2) generarea (sau anihilarea) unuia sau a mai mulți fononi. Care sunt asemănările şi deosebirile dintre fononi şi fotoni? Referitor la asemănări remarcăm:

a) Câmpul electromagnetic dintr-o cavitate poate fi descris fie ca un sistem de oscilatori independenți cuantificați, fie ca un gaz de particule identice, care sunt fotonii. La fel, câmpul sonor cuantificat al rețelei cristaline finite poate fi analizat, în aproximația armonică, ca un gaz de cvasiparticule libere, fononii, care au energie şi cvasiimpuls.
b) Atât câmpul electromagnetic liber cât şi câmpul sonor din cristal pot fi descrise ca un vector de câmp care satisface o ecuație a undelor, lineară şi de ordinul al doilea în coordonatele spațiu-timp.
c) Relația de dispersie care descrie dependența frecvenței de vectorul de undă, în ambele cazuri, are aceeaşi formă dar cu viteze diferite.
d) Atât fotonii cât şi fononii sunt distribuiți pe stările energetice posibile după legea lui Planck, valabilă pentru bozoni (bozonii sunt microparticule a căror spin este egal cu zero sau cu un număr întreg).

Totuşi între cele două tipuri de microparticule există şi deosebiri:

a) În cazul câmpului sonor avem de-a face cu oscilații mici ale unui sistem de particule şi în acest sens cuantificarea este o consecință firească. Introducerea fotonilor, în schimb, necesită un postulat în mecanica cuantică şi anume cuantificarea câmpului electromagnetic.
b) Fononii sunt cvasiparticule şi au anumite proprietăți numai datorită existenței unui sistem de atomi sau ioni care execută oscilații mici în timp ce fotonii pot exista şi se pot propaga în afara unui anumit mediu.
c) Fononii sunt excitații elementare colective ale sistemelor de mai multe corpuri şi deci nu au proprietăți invariant-relativiste ca în cazul fotonilor.

4.5. DENSITATEA MODURILOR DE OSCILAȚIE

În situații reale noi avem cristale cu dimensiuni finite şi pentru a analiza diferite proprietăți termice ale solidelor ar fi necesară introducerea unor condiții la limită la suprafața cristalului.

Ținând însă cont de numărul mare de atomi din cristal cât şi de faptul că între atomii vecini interacțiunile sunt puternice putem neglija, într-o primă aproximație, contribuția atomilor superficiali la fenomenele fizice din interiorul cristalului. Tocmai acest fapt permite înlocuirea condițiilor la limită de la suprafața cristalului prin aşa-numitele condiții de ciclicitate. În scopul de a stabili condițiile de ciclicitate să considerăm un cristal finit, de forma unui paralelipiped drept, cu muchiile $L_1 = aN_1,\ L_2 = bN_2,\ L_3 = cN_3$ şi volumul $V = L_1L_2L_3$, ale cărui muchii sunt paralele cu muchiile celulei elementare, determinate de vectorii fundamentali $\vec{a},\ \vec{b}$ şi $\vec{c}$. Vom presupune, în continuare, că avem o rețea cristalină simplă şi fie $N = N_1N_2N_3$ numărul finit al atomilor din cristal.

Generalizarea pentru cazul unei rețele complexe, cu o bază formată din mai mulți atomi, se poate face uşor. Ne putem imagina cristalul infinit ca fiind o succesiune spațială, pe cele trei direcții fundamentale, a acestui paralelipiped fundamental. Datorită identității paralelipipedelor constituente, proprietățile fizice ale cristalului infinit se repetă când trecem de la un punct caracterizat de coordonata R_i la un punct, caracterizat de coordonata $R_i' = R_i + L_i$ (i=1,2,3). În acest caz sunt satisfăcute relațiile,

$$K_x = \frac{2\pi}{aN_1}\cdot g_1;\quad K_y = \frac{2\pi}{bN_2}\cdot g_2;\quad K_z = \frac{2\pi}{cN_3}\cdot g_3, \tag{4.5.1}$$

unde $g_i (i = 1,2,3)$ sunt numere întregi. Relațiile (4.5.1) exprimă aşa-numitele condiții de ciclicitate (sau condițiile Born-Karmann). Ele înlocuiesc condițiile la limită în sensul obişnuit şi exprimă faptul că în rețeaua cristalină componentele vectorului de undă au un şir discret de valori. Ținând cont de (4.4.6) şi alegând o origine simetrică, rezultă că valorile permise ale numerelor g_i sunt limitate de inegalitățile,

$$-\frac{N_i}{2} \le g_i \le \frac{N_i}{2};\quad (i = 1,2,3), \tag{4.5.2}$$

adică fiecare din componentele K_x, K_y, K_z au, respectiv, câte N_1, N_2 şi N_3 valori. Cum numărul de atomi din cristal este $N = N_1N_2N_3$, rezultă că vectorul $\vec{K}$ are N valori discrete, adică tot atâtea valori câte celule elementare, de volum $\Omega_c = (\vec{a}\times\vec{b})\cdot\vec{c}$, are rețeaua cristalină. Ținând cont de faptul că numerele g_i au valori întregi, o variație elementară ΔK_x a lui K_x va fi egală cu $(2\pi/aN_1)$ deoarece $\Delta g_1 = 1$. Astfel, ținând cont de relațiile (4.5.1), volumul elementar $\Delta V_{\vec{K}}$,

care revine unui singur vector de undă din spațiul $\vec{K}$, va fi dat de,

$$\Delta V_{\vec{K}} = \Delta K_x \Delta K_y \Delta K_z = \frac{(2\pi)^3}{V}, \tag{4.5.3}$$

unde V este volumul cristalului. Mai departe, să considerăm în spațiul $\vec{K}$ suprafețele $\omega(\vec{K}) = \text{const.}$ şi $\omega(\vec{K}) + d\omega(\vec{K}) = \text{const.}$ Volumul elementar, limitat de aceste suprafețe şi elementul de arie dS_ω va fi dat de expresia,

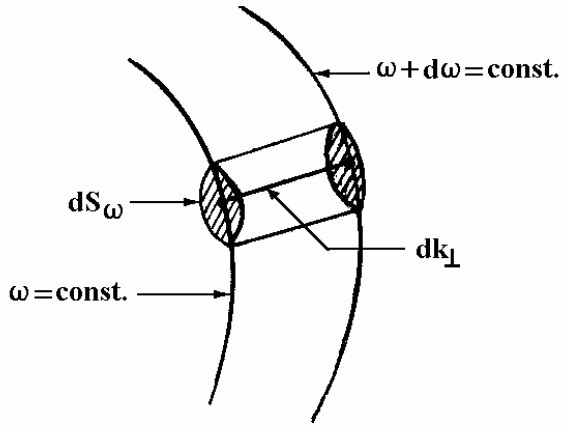


Fig.4.7. Mărimea $dK_\perp$ reprezintă distanța dintre două suprafețe de frecvență constantă în spațiul $\vec{K}$. Una din suprafețe este $\omega = \text{const.}$, iar cealaltă este $\omega + d\omega = \text{const.}$ Elementul de arie de pe o suprafață de frecvență constantă este dS_ω, iar volumul cuprins între două suprafețe de frecvență constantă (ω şi $\omega + d\omega$) este egal cu $\int dS_\omega dK_\perp$, unde integrarea se face pe suprafața $\omega = \text{const.}$

$$dS_\omega \cdot dK_\perp . \tag{4.5.4}$$

În această relație $dK_\perp$ este distanța dintre suprafața $\omega(\vec{K}) = \text{const.}$ şi suprafața $\omega(\vec{K}) + d\omega(\vec{K}) = \text{const.}$ Valoarea lui $dK_\perp$ poate varia de la un punct la altul al suprafeței $\omega(\vec{K}) + d\omega(\vec{K}) = \text{const.}$, iar mărimea,

$$d\omega = \left|\nabla_{\vec{K}}\omega\right| dK_{\perp},$$

reprezintă diferența în frecvență dintre cele două suprafețe unite prin $dK_{\perp}$ (Fig.4.7). Astfel, introducând $dK_{\perp}$ din această relație în (4.5.4) rezultă,

$$d\omega \cdot \frac{dS_{\omega}}{\left|\nabla_{K}\omega\right|},$$

şi dacă integrăm această expresie pe suprafața izoenergetică $\omega(\vec{K}) = \text{const.}$ rezultă volumul elementar,

$$d\tau_{K} = d\omega \cdot \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_{\omega}}{\left|\nabla_{\vec{K}}\omega\right|}. \qquad (4.5.5)$$

Ştiind că volumul elementar care revine unui singur vector de undă (unei singure oscilații) este dat de (4.5.3), rezultă că numărul de oscilații dz, cuprinse între ω şi $\omega + d\omega$ va fi,

$$dz = d\tau_{K} = \left[\frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_{\omega}}{\left|\nabla_{\vec{K}}\omega\right|}\right] \cdot d\omega. \qquad (4.5.6)$$

Mărimea,

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_{\omega}}{\left|\nabla_{\vec{K}}\omega\right|}, \qquad (4.5.7)$$

se numeşte ***densitatea modurilor de oscilație*** şi reprezintă numărul oscilațiilor care revin intervalului unitar de frecvență. Pentru determinarea funcției de distribuție a oscilațiilor $g(\omega)$ este necesar să cunoaştem pentru toate ramurile de oscilație dependența frecvenței de vectorul de undă, care, în general, este necunoscută.

Din aceste motive, problema se poate rezolva numai prin metode numerice aproximative. Densitatea modurilor de oscilație se poate determina şi analitic, dar într-un caz simplu, când rețeaua cristalină este aproximată printr-un mediu continuu şi izotrop (aproximația Debye, 1912). Evident, o astfel de aproximație este adevărată atâta timp cât lungimea de undă a oscilațiilor este mult mai mare decât constanta rețelei cristaline astfel încât să nu se manifeste structura discretă a cristalului. Aşa cum vom vedea în continuare, aproximația mediului continuu prezintă caracteristici diferite pentru oscilațiile acustice şi optice cu lungimi de undă mari.

În cazul oscilațiilor acustice cu lungimi de undă mari aproximația mediului continuu permite utilizarea teoriei elasticității. Astfel, ecuația de mişcare a mediului continuu, izotrop şi elastic se poate scrie sub forma,

$$\rho \cdot \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (M + \Lambda)\nabla(\mathrm{div}\vec{u}) + M\nabla^2\vec{u}, \tag{4.5.8}$$

unde $\vec{u} = \vec{u}(\vec{r}, t)$ este vectorul de deplasare a mediului în punctul $\vec{r}$ şi la momentul t, M şi Λ sunt coeficienții lui Laue, iar ρ este densitatea de masă. Din teoria elasticității se ştie că $\theta = \mathrm{div}\vec{u}$ reprezintă variația relativă a volumului, $(\Delta V / V)$, în punctul $\vec{r}$, iar $\vec{\varphi} = \frac{1}{2}\mathrm{rot}\vec{u}$ este unghiul de rotire a elementului de volum din $\vec{r}$. Aplicând operația de divergență ambilor termeni din (4.5.8), rezultă ecuația,

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = v_\ell^2 \nabla^2 \theta, \tag{4.5.9}$$

unde,

$$v_\ell = \sqrt{(2M + \Lambda)/\rho},$$

este viteza undelor longitudinale (de compresie şi extensie). În obținerea relației (4.5.9) s-a ținut cont de relațiile,

$$\mathrm{div}\left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right) = \frac{\partial^2}{\partial t^2}(\mathrm{div}\vec{u}); \quad \mathrm{div}(\mathrm{grad}) \equiv \nabla^2; \quad \mathrm{div}(\nabla^2\vec{u}) = \nabla^2(\mathrm{div}\vec{u}).$$

În mod similar, aplicând operația rotor ambilor termeni din (4.5.8), se obține ecuația undelor pentru unghiul de răsucire $\vec{\varphi}$,

$$\frac{\partial^2 \vec{\varphi}}{\partial t^2} = v_t^2 \cdot \nabla^2 \vec{\varphi}, \tag{4.5.10}$$

unde $v_t = \sqrt{M/\rho}$ este viteza de propagare a undelor de răsucire. În deducerea relației (4.5.10) s-a utilizat faptul că rot(grad)=0. Să arătăm în continuare că undele de compresie sunt longitudinale, iar cele de răsucire sunt transversale. În acest scop să considerăm o undă plană, care se propagă pe direcția axei X,

$$\vec{u}(x, t) = \vec{A} \cdot \sin 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right), \tag{4.5.11}$$

unde $\vec{A}$ este amplitudinea, ν este frecvența, iar λ este lungimea de undă. Din (4.5.11) rezultă imediat că,

$$\theta = \mathrm{div}\vec{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = -A_x \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right), \qquad (4.5.12)$$

şi,

$$\vec{\varphi} = \frac{1}{2} \cdot \mathrm{rot}\vec{u} = -A_y \hat{y} \cdot \frac{\pi}{\lambda} \cdot \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) + A_z \hat{z} \cdot \frac{\pi}{\lambda} \cdot \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right), \quad (4.5.13)$$

unde $\hat{y}$ şi $\hat{z}$ sunt versorii axelor Y şi respectiv, Z. Din relațiile (4.5.12) şi (4.5.13) se poate observa imediat că undele de compresie θ sunt longitudinale $(A_y = A_z = 0)$, iar undele de răsucire, sunt transversale $(A_x = 0)$ şi au două componente (una φ_y, pe direcția axei Y şi alta φ_z, pe direcția axei Z). Undele longitudinale θ şi undele transversale φ_y şi φ_Z corespund celor trei ramuri ale oscilațiilor acustice. Mărimile v_ℓ şi v_t reprezintă viteza longitudinală şi respectiv, viteza transversală de propagare a sunetului. În cazul analizat de noi să determinăm funcția de distribuție a frecvențelor $g(\omega)$, care exprimă numărul oscilațiilor din intervalul unitar al frecvențelor ω.

Ecuația undelor pentru θ (4.5.9) este similară cu ecuația undelor pentru componentele vectorului de răsucire şi deci este suficient să analizăm numai ecuația (4.5.9). Să presupunem că undele θ se propagă într-un paralelipiped cu laturile $L_1 = aN_1$, $L_2 = bN_2$ şi $L_3 = cN_3$, orientate pe direcțiile axelor de coordonate X, Y şi Z. Condițiile la limită le alegem sub forma: $\theta = 0$ pe toate fețele paralelipipedului x=y=z=0 şi $x = aN_1$, $y = bN_2$, $z = cN_3$. Alegerea condițiilor la limită nu este esențială dacă lungimea de undă a oscilațiilor este mult mai mică decât $L_i (i = 1,2,3)$. Căutăm soluția ecuației (4.5.9) sub forma,

$$\theta = A \cdot \sin\omega t \cdot \sin K_x x \cdot \sin K_y y \cdot \sin K_z z, \qquad (4.5.14)$$

unde A este amplitudinea, ω este frecvența ciclică, iar K_x, K_y şi K_z sunt, deocamdată, nişte constante. Introducând (4.5.14) în (4.5.9) şi simplificând cu θ, se obține imediat,

$$\omega = v_\ell \cdot \sqrt{K_x^2 + K_y^2 + K_z^2}, \qquad (4.5.15)$$

Astfel, expresia (4.5.14) satisface ecuația (4.5.9) dacă frecvența ω este legată de constantele K_x, K_y şi K_z prin relația (4.5.15). Pentru a satisface condițiile la limită de mai sus este necesar să considerăm,

$$K_x aN_1 = 2\pi g_1;\ K_y bN_2 = 2\pi g_2;\ K_z cN_3 = 2\pi g_3, \qquad (4.5.16)$$

unde g_i (i=1,2,3) sunt numere întregi sau egale cu zero. Comparând relațiile (4.5.16) cu (4.5.1) observăm că mărimile K_x, K_y şi K_z sunt tocmai componentele vectorului $\vec{K}$ din spațiul vectorilor de undă. Prin urmare, relația (4.5.15) se poate scrie sub forma,

$$\omega = v_\ell \cdot K, \tag{4.5.17}$$

care reprezintă legea de dispersie în aproximația Debye. Astfel, suprafața cu $\omega(\vec{K}) = \text{const.}$, în spațiul vectorilor de undă, va fi o sferă cu raza $K = \frac{\omega}{v_\ell}$ şi suprafața,

$$S_\omega = 4\pi K^2 = \frac{4\pi\omega^2}{v_\ell^2}\cdot$$

Cum $\left|\nabla_{\vec{K}}\omega\right| = v_\ell$ din relația (4.5.7) rezultă imediat,

$$g_\ell(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{S_\omega}{v_\ell} = \frac{V}{2\pi^2}\cdot\frac{\omega^2}{v_\ell^3}\cdot \tag{4.5.18}$$

Pentru fiecare din componentele φ_y şi φ_z ale vectorului $\vec{\varphi}$, care satisfac ecuația undelor (4.5.10), se obține o lege de dispersie de forma $\omega = v_t \cdot K$, iar numărul de oscilații transversale, în intervalul de frecvențe de la ω la $\omega + d\omega$, va fi,

$$g_t(\omega) = 2\cdot\frac{V}{2\pi^2}\cdot\frac{\omega^2}{v_t^3}\quad , \tag{4.5.19}$$

unde factorul 2 ține cont de faptul că undă transversală are două componente. Funcția globală de distribuție a frecvențelor va fi dată de expresia,

$$g(\omega) = g_\ell(\omega) + g_t(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\cdot\omega^2, \tag{4.5.20}$$

unde viteza v_0 este definită prin relația,

$$\frac{1}{v_0^3} = \frac{1}{3}\cdot\left(\frac{1}{v_\ell^{\,3}} + \frac{2}{v_t^3}\right). \tag{4.5.21}$$

Din relația (4.5.20) rezultă faptul că, în aproximația mediului continuu şi izotrop, funcția de distribuție a oscilațiilor acustice este proporțională cu ω^2.

4.6.CĂLDURA SPECIFICĂ LA VOLUM CONSTANT ŞI LA PRESIUNE CONSTANTĂ.

Prima lege a termodinamicii (în esență o lege de conservare a energiei) spune că o creştere dU a energiei unui sistem este egală cu cantitatea de căldură δQ absorbită de sistem din care se scade lucrul mecanic δW efectuat de sistem, adică

$$dU = \delta Q - \delta W, \tag{4.6.1}$$

unde dU este o diferențială exactă. Asta înseamnă că există o mărime U, care este o funcție de stare a sistemului şi că diferența dintre două valori ale lui U este independentă de "traiectorie", adică de modul cum trece dint-o stare în alta. Asta înseamnă că U reprezintă o integrală a diferențialei dU. Pe de altă parte, cantitatea de căldură absorbită de sistem, cât şi lucrul mecanic efectuat, depind de "traiectoria" sistemului când trece de la o stare la alta. Dacă energia sistemului poate fi descrisă prin variabilele termodinamice (presiune, temperatură şi volum), atunci pentru un proces infinitezimal cvasistatic reversibil, lucrul mecanic efectuat de sistem este PdV, iar căldura absorbită de sistem este TdS (unde dS este variația de entropie).

Capacitatea calorică a unui astfel de sistem este definită ca fiind cantitatea de căldură absorbită de sistem pentru a-şi modifica temperatura cu un grad. Pentru un proces infinitezimal reversibil, la volum constant, capacitatea calorică este $C_V = (dQ/dT)_V$ sau $C_V = (dU/dT)_V$. La presiune constantă avem $C_P = (dQ/dT)_V$ şi din (4.6.1) rezultă,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_p - P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{4.6.2}$$

Din aceste relații se poate observa imediat că,

$$C_P - C_V = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{4.6.3}$$

Această relație se poate exprima uşor în funcție de mărimi care se pot determina experimental. Ținând cont de definiția coeficientului de compresibilitate la temperatură constantă şi de definiția coeficientului de dilatare termică la presiune constantă,

$$\chi = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

şi respectiv,

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ,$$

rezultă imediat,

$$C_P - C_V = \frac{\beta^2}{\chi} \cdot TV. \qquad (4.6.4)$$

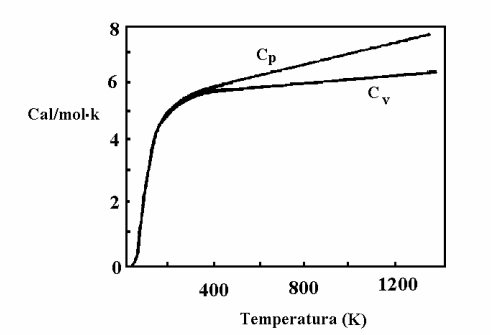


Fig.4.8. Variația cu temperatura a căldurilor specifice C_P şi C_V în cazul Cu.

În figura 4.8 este ilustrată dependența de temperatură a căldurilor specifice C_P şi C_v în cazul Cu. Din această figură remarcăm faptul că mai jos de 200^0K cele două mărimi nu diferă practic între ele în timp ce, la temperaturi mai ridicate, diferența dintre C_P şi C_v creşte proporțional cu temperatura până la $1400K$. Cum coeficientul de compresibilitate este întotdeauna pozitiv, din (4.6.4) rezultă că $C_P \geq C_v$. Această inegalitate este uşor de explicat dacă ținem cont de faptul că pe măsură ce temperatura unui sistem creşte atunci, la presiune constantă, o parte din căldura absorbită este utilizată pentru creşterea energiei interne, iar altă parte este utilizată pentru a efectua un lucru mecanic de dilatare a sistemului la presiune externă constantă. Dacă însă temperatura sistemului este crescută, în condiții de volum constant, atunci va fi necesară numai o anumită cantitate de căldură pentru a creşte energia internă a sistemului. Relația (4.6.4) este utilă deoarece măsurătorile experimentale de căldură specifică pentru solide se fac, de regulă, la presiune constantă, obținându-se C_P. Pe de altă parte în teorie se calculează C_V, deoarece sunt utilizate distanțele interatomice care se presupun a fi constante. Cu ajutorul relației (4.6.4) noi putem exprima uşor mărimea C_V în funcție de mărimi care se pot măsura experimental.

Una din aplicațiile cele mai interesante ale teoriei oscilațiilor rețelei cristaline o constituie tocmai teoria căldurii specifice a rețelei cristaline. În aproximația clasică, când mişcarea atomilor din nodurile rețelei cristaline este descrisă de legile mecanicii Newtoniene, teoria căldurii specifice a

cristalelor este foarte simplă. Aşa cum a arătat Boltzmann, pentru sistemele care se află la echilibru statistic, energia cinetică medie, care revine unui singur grad de libertate, este dată de,

$$\overline{E}_C = \frac{1}{2}\cdot\frac{R}{N_A}\cdot T = \frac{1}{2}\cdot k_0 T, \tag{4.6.5}$$

unde R este constanta gazelor ideale, N_A este numărul lui Avogadro, iar k_0 este constanta Boltzmann ($k_0 = R/N_A$). Se poate uşor arăta că, în cazul unui oscilator linear armonic, energia potențială medie $\overline{E}_P$ este egală cu energia cinetică medie $\overline{E}_C$ şi deci, energia totală a oscilatorului va fi,

$$\overline{E} = \overline{E}_C + \overline{E}_P = 2\overline{E}_C . \tag{4.6.6}$$

Într-un cristal format dintr-un singur fel de atomi şi cu masa de un mol energia lui internă, la echilibru termodinamic, va fi egală cu energia $3N_A$ oscilații normale, adică ,

$$E = 3N_A\overline{E} = 3N_A\cdot\frac{R}{N_A}\cdot T = 3RT. \tag{4.6.7}$$

Căldura specifica molară a unui astfel de cristal va fi,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R = 5.96 cal/mol\cdot K, \tag{4.6.8}$$

adică nu depinde de temperatură şi este aproximativ egală cu $6 cal/mol\cdot K$ (legea Dulong şi Petit, 1819). Simplitatea teoriei clasice pentru căldura specifică a cristalelor este legată de două aspecte: (1) de reprezentarea mişcării atomilor din cristal (în aproximația armonică) sub formă de oscilații normale şi (2) de generalitatea legii echipartiției energiei după gradele de libertate. Relația (4.6.8) este confirmată destul de bine de rezultatele experimentale, în particular şi la metale unde, pentru moment, s-ar părea că nu ar trebui să fie satisfăcută. Într-adevăr, în metale numărul electronilor liberi este de ordinul numărului atomilor din unitatea de volum. Fiecare electron liber are, din punctul de vedere al teoriei clasice, o energie cinetică egală cu $\frac{3}{2}k_0 T$, care va aduce la căldura specifică o contribuție suplimentară,

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(N_A\cdot\frac{3}{2}k_0 T\right) = \frac{3}{2}R, \tag{4.6.9}$$

ceea ce ar însemna că,

$$C_V = 3R + \frac{3}{2}R = \frac{9}{2}R.$$

Aceasta este una dintre contradicțiile fundamentale ale teoriei clasice a metalelor şi care va fi analizată special. Rezultatele experimentale au arătat că legea lui Dulong şi Petit, pentru căldura specifică a cristalelor, este adevărată numai pentru temperaturi relativ înalte şi că la temperaturi scăzute, când $T \to 0$ şi $C_V \to 0$. O explicație consistentă a acestui fapt a fost dată numai în cadrul mecanicii cuantice (Einstein, 1907), prin modelul elaborat de Einstein şi îmbunătățit apoi de Debye.

4.7. TEORIA CUANTICĂ A CĂLDURII SPECIFICE ÎN REȚELELE CRISTALINE.

Inconsistența legii lui Dulong şi Petit cu rezultatele experimentale la temperaturi coborâte se poate explica prin aceea că odată cu coborârea temperaturii scade şi viteza medie termică a atomilor din nodurile rețelei cristaline şi corespunzător, va creşte lungimea de undă de Broglie. Din mecanica cuantică se cunoaşte faptul că dacă lungimea de undă asociată unei particule devine comparabilă sau depăşeşte dimensiunile lineare ale spațiului în care se mişcă particula atunci, pentru a descrie comportarea particulelor, nu se mai pot utiliza legile mecanicii clasice. În anul 1907 Einstein a avut ideea de a aplica mecanica cuantică pentru a explica natura căldurii specifice în solide. În acest scop el consideră un model de solid în care atomii oscilează în jurul pozițiilor de echilibru la fel ca nişte oscilatori armonici dar în loc de a considera expresia din mecanica clasică pentru energia oscilatorului,

$$E = \frac{p^2}{2M} + \frac{M\omega^2 x^2}{2}, \tag{4.7.1}$$

el presupune că energia acestor oscilatori este cuantificată, conform legii lui Planck,

$$E_N = N \cdot \hbar\omega, \tag{4.7.2}$$

unde N poate lua toate valorile întregi de la 0 la ∞. Astfel, dacă se ține cont de energia de zero atunci, analizând oscilațiile normale ale rețelei din punct de vedere cuantic, va trebui să le asociem energia,

$$E_N = \hbar\omega \cdot \left(\frac{1}{2} + N \right). \tag{4.7.3}$$

Probabilitatea ca la echilibru statistic, oscilatorul să se afle în starea cuantică N, cu energia E_N, conform statisticii lui Boltzmann, va fi dată de,

$$w_N = C \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T} \right), \tag{4.7.4}$$

unde constanta C se determină din condiția de normare,

$$\sum_N w_N = C \cdot \sum_N \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right) = 1,$$

şi deci va fi,

$$C = \left[\sum_N \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right)\right]^{-1}. \qquad (4.7.5)$$

Energia medie a oscilatorului va fi egală cu suma produselor dintre energiile E_N şi probabilitățile corespunzătoare w_N, adică,

$$\overline{E} = \sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot w_N = C \cdot \sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right) = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right)}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right)}. \qquad (4.7.6)$$

Pentru a calcula sumele din (4.7.6) vom face notația,

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right), \qquad (4.7.7)$$

şi astfel, putem scrie,

$$\overline{E} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right)}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right)} = -\frac{d(\ln Z)}{d\left(\frac{1}{k_0 T}\right)}. \qquad (4.7.8)$$

Pe de altă parte, dacă utilizăm relația (4.7.3) şi facem notația,

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_0 T}, \qquad (4.7.9)$$

atunci obținem,

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_N}{k_0 T}\right) = \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-xN) =$$

$$= \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \cdot \left[1 + e^{-x} + e^{-2x} + \ldots\right] = \frac{\exp\left(-\frac{x}{2}\right)}{1 - \exp(-x)} = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_0 T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right)}, \qquad (4.7.10)$$

conform relației care exprimă suma unei progresii geometrice infinite cu termenii descrescători. Dacă

introducem (4.7.10) în (4.7.8), obținem imediat,

$$\overline{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1}, \tag{4.7.11}$$

unde termenul, care nu depinde de temperatură, se numeşte ***energie de zero*** a oscilatorului. Formula (4.7.11) (mai precis al doilea termen din membrul drept) se poate obține dacă analizăm oscilațiile normale ale rețelei cristaline ca nişte cvasiparticule, care se numesc ***fononi***. Dintr-un anumit punct de vedere fononii nu se comportă ca un gaz de particule obişnuite. În primul rând în urma interacțiunilor fonon-electron sau fonon-fonon pot să dispară sau să apară fononi noi. În al doilea rând, numărul mediu de fononi (concentrația lor) depinde de temperatură. Pentru un gaz obişnuit de particule (atomi, molecule, electroni) variabilele V, T şi N (numărul particulelor) sunt mărimi independente. În cazul fononilor, numărul lor N, pentru V şi T dați, se determină din condiția de echilibru, adică din minimul energiei libere F(T,V,N), cu alte cuvinte din condiția,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T,N} = \zeta = 0,$$

unde ζ, conform definiției, reprezintă potențialul chimic. Numărul mediu de fononi $\overline{N}$, care se află într-o celulă a spațiului fazelor şi au energia $\hbar\omega$ şi potențialul chimic ζ, este dat de expresia,

$$\overline{N} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1\right]^{-1}, \tag{4.7.12}$$

Evident, energia medie va fi $E = \hbar\omega \cdot \overline{N}$, ceea ce coincide cu al doilea termen din (4.7.11). Din acest raționament rezultă că fononii sunt excitații elementare ale cristalului, care au o energie mai mare decât energia corespunzătoare nivelului de zero al energiei,

$$E_0 = \sum_j \sum_{\vec{K}} \frac{1}{2} \cdot \hbar\omega_j(\vec{K}),$$

Cu electronii de conducție vor interacționa numai excitațiile elementare a căror energie este mai mare decât energia de zero, adică oscilațiile de zero rămân neschimbate, formând aşa-numitul fond (vid) de fononi ai cristalului.

Utilizând relația (4.7.11), se poate scrie expresia pentru energia internă a rețelei cristaline, la echilibru termodinamic, sub forma,

$$U = E_0 + \sum_{j=1}^{3} \sum_{\vec{K}} \frac{\hbar\omega_{\vec{K},j}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{K},j}}{k_0 T}\right) - 1} + \sum_{j=4}^{3p} \sum_{\vec{K}} \frac{\hbar\omega_{\vec{K},j}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{K},j}}{k_0 T}\right) - 1}, \tag{4.7.13}$$

unde,

$$E_0 = \sum_{j=1}^{3p} \sum_{\vec{K}} \frac{1}{2} \cdot \hbar\omega_{\vec{K},j} ,$$

nu depinde de T şi reprezintă energia de zero. Prin suma de la j=1 la j=3 din (4.7.13) s-a scos în evidență energia care corespunde celor trei ramuri acustice ale oscilațiilor.

4.7.1. MODELUL LUI EINSTEIN.

Pentru simplitate, Einstein a presupus că toți atomii din rețeaua cristalină oscilează independent şi cu aceeaşi frecvență,

$$\omega_E = \text{const.}$$

Evident, un astfel de sistem va avea 3pN grade de libertate şi în mod corespunzător, vom avea acelaşi număr de oscilatori armonici independenți, fiecare având frecvența ω_E. Cu ajutorul relației,

$$\hbar\omega_E = k_0 T_E , \tag{4.7.14}$$

se introduce un nou parametru al modelului, T_E, care se numeşte ***temperatura Einstein***. În aceste condiții particulare, expresia (4.7.13), pentru energia internă a unui mol dintr-un cristal se poate exprima astfel,

$$U = E_0 + 3pN_A \cdot k_0 \cdot \frac{T_E}{\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1} , \tag{4.7.15}$$

Prin urmare, căldura specifică la volum constant va fi data de relația,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3pR \cdot \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1\right]^2} \cdot \tag{4.7.16}$$

Funcția,

$$E\left(\frac{T_E}{T}\right) = \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1\right]^2} \cdot \tag{4.7.17}$$

se numeşte ***funcția lui Einstein***. Observăm că la temperaturi înalte, când $(T_E / T) \to 0$, funcția lui Einstein $E(T_E / T) \to 1$, iar căldura molară va fi $C_V = 3pR$ (p=1 în cazul unui cristal format dintr-un singur tip de atomi), în conformitate cu rezultatul bine cunoscut, adică legea Dulong-Petit. În schimb, la temperaturi coborâte, când $T_E \gg T$, se obține,

$$E\left(\frac{T_E}{T}\right) \approx \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right) \ll 1, \qquad (4.7.18)$$

care conduce la o dependență exponențială de temperatură a căldurii specifice. Această comportare nu coincide cu datele experimentale care, în cazul vibrațiilor acustice, dau o dependență de forma $C_V \approx T^3$. Această limitare a modelului lui Einstein este cauzată de faptul că în considerarea oscilațiilor acustice nu se ține cont de mişcarea corelată a atomilor vecini, care se manifestă puternic la temperaturi joase. În schimb, la temperaturi înalte, când sunt excitate oscilațiile cu frecvențe şi faze aleatoare, se poate considera că atomii vecini oscilează în mod independent, suferind numai acțiunea unei forțe medii care îi reține în rețeaua cristalină. Formula lui Einstein se poate utiliza şi pentru calculul contribuției oscilațiilor optice deoarece acestea se caracterizează printr-o valoare a frecvențelor de oscilație care este practic constantă şi se află în vecinătatea unei frecvențe maxime de oscilație. Remarcăm faptul că oscilațiile atomilor au loc în interiorul fiecărei celule, fără a exista o interacțiune între diferitele celule elementare.

4.7.2. MODELUL LUI DEBYE.

Acest model se deosebeşte de modelul elaborat de Einstein prin faptul că Debye consideră că pot exista nu numai moduri de oscilație cu energii mari ci şi moduri de oscilație cu energii mai mici. De exemplu, undele sonore care se propagă în cristale au energii foarte mici şi lungimi de undă foarte mari. Din aceste motive modelul lui Debye constituie o aproximație mult mai bună. Înainte de a analiza modelul lui Debye să analizăm un caz simplu, când avem un sistem cu două nivele energetice şi care poate fi întâlnit adesea în practică. În cazul unui astfel de sistem calculele se pot efectua uşor şi prezintă mai multă transparență în înțelegerea proceselor fizice care au loc. Cele două nivele energetice ale acestui model sunt ilustrate în figura 4.9. Starea fundamentală a sistemului are energia E_0, iar starea excitată are energia $E_1 = E_0 + \Delta E$. N_0 şi N_1 reprezintă numărul stărilor ocupate. Nu am menționat cine ocupă aceste stări şi nici nu este necesar să facem acest lucru. În acest sens noi ne-am putea imagina un sistem format dintr-un număr mare de atomi în care fiecare atom are două stări electronice sau moleculele unor impurități dintr-un solid care pot avea numai două orientări posibile. Dacă notăm $N = N_0 + N_1$ şi considerăm degenerările $g_0 = g_1 = 1$, atunci, din (4.7.6), rezultă,

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(-\Delta E / k_0 T)}{1 + \exp(-\Delta E / k_0 T)} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E / k_0 T)}.$$

În aceste condiții energia sistemului va fi $N_1 \Delta E$, iar căldura specifică se obține prin derivarea

acestei energii în funcție de temperatură. Prin urmare obținem,

$$U = N_1 \Delta E = \frac{N\Delta E}{1+\exp(\Delta E / k_0 T)} \; ; \tag{4.7.19}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_0 \cdot \frac{(\Delta E / k_0 T)^2 \exp(\Delta E / k_0 T)}{1+\exp((\Delta E / k_0 T))} \; . \tag{4.7.20}$$

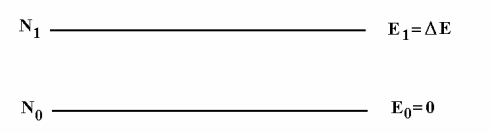


Fig.4.9. Nivelele energetice ale sistemului cu două nivele energetice.

În figura 4.10 este reprezentată dependența de temperatură a căldurii specifice reduse $(C_V / k_0 N)$ şi a stărilor excitate (N_1 / N). Din această figură observăm că la temperaturi scăzute, mai mici decât temperatura care corespunde energiei de separare dintre cele două nivele $(\Delta E / k)$, căldura specifică creşte foarte rapid odată cu creşterea temperaturii. Acest lucru se explică prin faptul că odată cu creşterea temperaturii o parte din cantitatea de căldură este preluată de particulele de pe nivelul inferior care trec pe nivelul superior. Căldura specifică prezintă un maxim în apropiere, dar sub temperatura, corespunzătoare energiei de separare a nivelelor. Maximele capacității calorice, ca cele arătate în figura 4.10, se numesc ***anomalii Schottky*** şi se observă în anumite corpuri solide la temperaturi foarte coborâte. De regulă ΔE este foarte mic astfel că măsurătorile experimentale nu pot sesiza decât comportarea la "temperaturi ridicate" a căldurii specifice. Dacă $(\Delta E / k_0 T) \ll 1$, atunci,

$$C_V = (N k_0 / 4) \cdot (\Delta E / k_0 T)^2 . \tag{4.7.21}$$

Din acest model simplu rezultă că, în special la temperaturi coborâte, modurile de oscilație cu energii mici pot aduce o contribuție importantă la căldura specifică.

În cadrul modelului elaborat, Debye presupune că există o dependență lineară între frecvența ciclică ω a oscilațiilor acustice şi vectorul de undă $\vec{K}$ până la o valoare maximă ω_D, care se numeşte ***frecvență Debye*** şi care se determină din condiția ca numărul total al modurilor de oscilație să fie egal cu 3N. Astfel ținând cont de formula (4.5.20) pentru densitatea modurilor de oscilație în aproximația mediului continuu, obținem,

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\int_0^{\omega_D}\omega^2 d\omega = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v_0^3} = 3N, \qquad (4.7.22)$$

de unde rezultă,

$$\omega_D = v_0\left(6\pi^2/\Omega_c\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{şi} \quad K_D = \left(\omega_D/v_0\right) = \left(6\pi^2/\Omega_c\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad (4.7.23)$$

unde aici $\Omega_c = V/N$ reprezintă volumul celulei unitare, iar K_D este valoarea maximă a vectorului de undă care corespunde frecvenței ciclice Debye. Dacă definim "constanta rețelei" prin egalitatea $\Omega_c = a^3$, atunci, ca ordin de mărime, $\omega_D \approx (v_0/a)$ şi prin urmare, valoarea maximă a vectorului

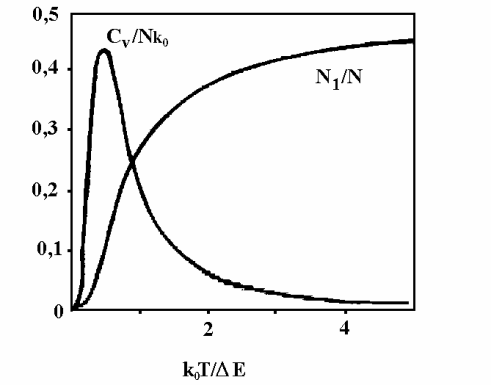


Fig.4.10. Căldura specifică redusă (C_v/Nk_0) şi fracțiunea stărilor excitate (N_1/N) în funcție de temperatura redusă $(k_0T/\Delta E)$ în cazul unui sistem cu două nivele.

de undă şi respectiv, valoarea minimă a lungimii de undă vor fi:

$$K_D = \frac{\omega_D}{v_0} \approx \frac{1}{a}; \quad \lambda_{min} = \frac{2\pi}{K_D} \approx a.$$

În continuare vom defini temperatura Debye prin relația,

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_0} = \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_c}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\hbar}{k_0} \cdot v_0. \qquad (4.7.24)$$

Cum,

$$\omega_D \approx \frac{v_0}{a} \approx \frac{10^3 m/s}{10^{-10} m} = 10^{13} Hz, \qquad \hbar \approx 10^{-34} J \cdot s,$$

iar $k_0 \approx 10^{-23} J/K$, rezultă că $T_D \approx 100K$.

În cadrul modelului lui Debye se mai presupune că frecvențele oscilațiilor optice nu depind de vectorul de undă şi că sunt egale cu valorile limită $\omega_j^0 = \omega_j(0) = \omega_j(\pi/a)$. În aceste condiții se pot introduce temperaturile Debye, care corespund frecvențelor limită ale oscilațiilor optice, cu ajutorul relațiilor,

$$T_{Dj} = \frac{\hbar\omega_j^0}{k_0}\ ; \qquad (j = 4, 5, \ldots, 3p), \tag{4.7.25}$$

care au valori de ordinul a $100 \div 1000K$ şi, în general, $T_{Dj} > T_D$. Al doilea termen din (4.7.13), care reprezintă energia oscilațiilor acustice, poate fi înlocuit cu,

$$\begin{aligned} E_{ac} &= \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1} \cdot g(\omega) d\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1} = \\ &= k_0 T \cdot \frac{3V\omega_D^3}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \left(\frac{1}{\hbar\omega_D / k_0 T}\right)^3 \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = Nk_0 T\{3D(t)\}, \end{aligned} \tag{4.7.26}$$

unde $t = T_D / T$, iar,

$$D(t) = \frac{3}{t^3} \cdot \int_0^t \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \tag{4.7.27}$$

poartă denumirea de ***funcția lui Debye***.

Ținând cont de faptul că frecvențele oscilațiilor optice în cadrul aceleiaşi ramuri j nu depind de vectorul de undă $\vec{K}$, al treilea termen din relația (4.7.13) se poate scrie sub forma,

$$E_{op} = N \cdot k_0 T \cdot \left\{ \sum_{j=4}^{3p} \frac{(T_{Dj}/T)}{\exp(T_{Dj}/T) - 1} \right\}, \tag{4.7.28}$$

Ținând cont de relațiile (4.7.13) (4.7.26) şi (4.7.28), pentru energia internă a rețelei putem scrie,

$$U = E_0 + N \cdot k_0 T \cdot \left\{ 3D(t) + \sum_{j=4}^{j=3p} \frac{t_j}{\exp(t_j) - 1} \right\}, \tag{4.7.29}$$

unde $t_j = (T_{Dj}/T)$. Mai departe vom analiza această expresie atât în cazul temperaturilor înalte cât şi în cazul temperaturilor coborâte.

La ***temperaturi înalte***, când $T \gg T_{Dj}$, cu atât mai mult va fi satisfăcută şi condiția $T_D < T_{Dj}$, iar argumentul din funcția lui Debye $t = (T_D/T) \ll 1$. Dacă în funcția de sub integrala expresiei (4.7.27) se utilizează descompunerea $e^x \approx 1 + x$, atunci se poate observa uşor că $D(t) \approx 1$. Dacă mai utilizăm şi descompunerea $\exp(t_j) \approx 1 + t_j$, atunci,

$$\sum_{j=4}^{j=3p} \frac{t_j}{\exp(t_j) - 1} \approx \sum_{j=4}^{j=3p} 1 = 3p - 3,$$

iar expresia (4.7.29) se va reduce la forma simplă,

$$U = E_0 + 3pNk_0T. \tag{4.7.30}$$

Astfel, în acest caz, pentru căldura specifică la volum constant, se obține,

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3pNk_0, \tag{4.7.31}$$

adică tocmai legea Dulong-Petit.

La ***temperaturi coborâte***, când $T \ll T_D (t \gg 1)$ cu atât mai mult, $T \ll T_{Dj}$ $(t_j \gg 1)$ şi deci putem extinde cu bună aproximație limita superioară a integralei din (4.7.27) la ∞ şi, utilizând faptul că,

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

din relația (4.7.29) rezultă,

$$U = E_0 + \frac{\pi^2 V (k_0 T)^4}{10(\hbar v_0)^3}. \tag{4.7.32}$$

În scrierea acestei relații s-au neglijat termenii care corespund ramurilor optice ale oscilațiilor deoarece $\exp(-t_j) \ll 1$. Aşa cum se poate observa din (4.7.32), dependența de temperatură a energiei este proporțională cu T^4. Astfel, în acest caz, dependența de temperatură a căldurii specifice va fi,

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 k_0 T}{5} \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3,$$

adică este proporțională cu T^3. ***"Legea lui*** T^3 ***"*** este destul de bine confirmată de rezultatele experimentale în domeniul temperaturilor de $20-50K$.

Teoria căldurii specifice a lui Debye, care are la bază expresia (4.5.20) şi frecvența limită ω_D, definită prin relația (4.7.23), este adevărată, în principal, la temperaturi joase, când căldura specifică este determinată de excitarea oscilațiilor cu lungimi de undă mari, iar aproximația mediului continuu este adevărată. Pe de altă parte, la temperaturi ridicate, când căldura specifică este determinată, în principal, de numărul gradelor de libertate ale rețelei, teoria elaborată de Debye conduce la rezultate deja cunoscute şi confirmate experimental (legea lui Dulong şi Petit). Pentru ***temperaturi intermediare***, expresia care se obține pentru căldura specifică, C_V, în cadrul teoriei lui Debye, poate fi considerată numai ca o formulă de interpolare, mai mult sau mai puțin reuşită. Diferențiind expresia (4.7.29), în raport cu temperatura T, obținem,

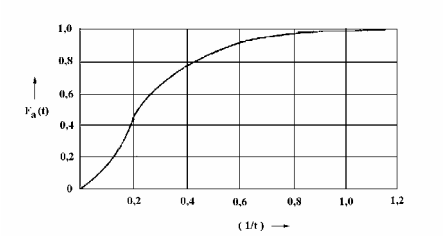


Fig.4.11. Dependența funcției $F_a(t)$ **de** $(1/t)=(T/T_D)$.

$$C_V=\frac{\partial U}{\partial T}=3Nk_0T\cdot\left\{4D(t)-\frac{3t}{e^t-1}\right\}+Nk_0\cdot\sum_{j=4}^{3p}\frac{t_j^2\cdot\exp(t_j)}{[\exp(t_j)+1]^2}. \qquad (7.7.34)$$

Contribuția ramurilor acustice ale oscilațiilor este caracterizată de funcția,

$$F_a(t)=\frac{C_V}{3k_0T}=\left\{4D(t)-\frac{3t}{e^t-1}\right\}=\frac{3}{t^3}\cdot\int_0^{\infty}\frac{x^4dx}{(e^x-1)^2}.$$

În figura 4.11 este reprezentată dependența funcției $F_a(t)$ de $(1/t)=(T/T_D)$. La temperaturi coborâte, când $T\ll T_D$, această funcție are o comportare de forma,

$$F_a(t)=\frac{1}{t^3}=\left(\frac{T}{T_D}\right)^3,$$

iar pentru temperaturi ridicate $(T\gg T_D)$ se observă că $F_a\to 1$. Abaterea funcției $F_a(t)$ de la

unitate defineşte abaterea căldurii specifice (determinată de ramurile acustice ale oscilațiilor) de la valoarea clasică $3Nk_0T$. Din această figură se mai poate remarca că temperatura caracteristică ce delimitează regiunea clasică de cea cuantică în dependența căldurii specifice de temperatură nu este temperatura Debye T_D, ci mai degrabă temperatura $T_D/3$. Astfel, pentru temperaturi $T \geq T_D$ este adevărată expresia clasică a căldurii specifice, iar pentru temperaturi $T < (T_D/10)$ vor juca un rol important efectele cuantice. Căldurile specifice, care corespund ramurilor optice ale oscilațiilor când $T \to 0$ scad nu după o lege de forma lui T^3, ci mult mai repede, după o lege de forma,

$$\frac{\exp(-T_{Dj}/T)}{T^2}.$$

În cazul când $T_{Dj} \gg T_D$ (cazul rețelelor moleculare), sunt posibile situațiile când $T \geq T_D$, iar $T \leq T_{Dj}$, astfel încât modurile acustice sunt complet excitate iar căldura specifică care corespunde modurilor optice de oscilație poate fi neglijată. În acest caz rețeaua cristalină se comportă ca o rețea clasică, formată dintr-un singur tip de atomi cu masa $M = \sum_k m_k$, unde m_k reprezintă masele atomilor care intră în structura moleculei.

4.8. ECUAȚIA DE STARE A CORPULUI SOLID

În continuare vom deduce ecuația de stare, adică vom stabili legătura dintre presiunea P, volumul V temperatura T la care se află un anumit corp solid la un moment dat. Pentru simplitate vom analiza un corp solid format dintr-un singur tip de atomi şi în aproximația mediului continuu a lui Debye. Calea cea mai directă pentru obținerea ecuației de stare constă în a calcula energia liberă a sistemului de atomi care interacționează,

$$F = -k_0 T \ln Z, \tag{4.8.1}$$

unde suma de stare se poate scrie sub forma,

$$Z = \sum_n \Omega(E_n) \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{k_0 T}\right), \tag{4.8.2}$$

unde $\Omega(E_n)$ reprezintă ponderea statistică, adică numărul de stări cu aceeaşi energie E_n. Cu alte cuvinte $\Omega(E_n)$ nu este altceva decât gradul de degenerare al nivelului energetic E_n. În cazul oscilatorului linear armonic $\Omega(E_n)$ =1 şi suma Z este dată de relația (4.7.7). În cazul când energia E variază continuu suma de stare (4.8.2) se înlocuieşte prin integrala de stare statistică. Energia liberă a unui oscilator armonic cu frecvența ω_{Kj} din ramura j şi cu vectorul de undă $\vec{K}$ este dată de relația,

$$F_0 = \frac{\hbar\omega_{Kj}}{2} + k_0 T \cdot \sum_{k,j} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{Kj}}{k_0 T}}\right). \tag{4.8.3}$$

În cazul unui cristal, descris prin 3N oscilații normale independente (oscilatori), energia liberă va fi dată de suma energiilor libere ale oscilațiilor,

$$F = \sum_{K,j} F_0 = \sum_{k,j} \frac{\hbar\omega_{Kj}}{2} + k_0 T \sum_{K,j} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{Kj}}{k_0 T}\right)\right]. \tag{4.8.4}$$

În aproximația lui Debye se pot utiliza relațiile (4.5.20) şi (4.7.24) şi deci putem scrie,

$$\begin{aligned} F &= E_0 + k_0 T \cdot \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0 T}}\right)\omega^2 d\omega = \\ &= E_0 + 9Nk_0 T \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \cdot \int_0^{T_D/T} \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx, \end{aligned} \tag{4.8.5}$$

Aşa cum rezultă din relația (3.4.6), energia rețelei cristaline depinde de distanța r_1 a oricărui atom până la vecinii de ordinul întâi, adică $U_R = U_R(r_1)$. Pentru abateri mici ale unui atom de la poziția de echilibru putem scrie,

$$U_R(r) = U_R(r_1) + \left(\frac{dU_R}{dr}\right)\Big|_{r=r_1} (r - r_1) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U_R}{dr^2}\right)\Big|_{r=r_1} (r - r_1)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U_R}{dr^3}\right)\Big|_{r=r_1} (r - r_1)^3 + \ldots \tag{4.8.6}$$

Din condiția de echilibru avem $(dU_R dr)\big|_{r=r_1} = 0$. Aşa cum rezultă din forma curbelor din figura 3.5, putem scrie,

$$U_R''(r_1) = \left(\frac{d^2U_R}{dr^2}\right)\Big|_{r=r_1} = \beta > 0 \ . \tag{4.8.7}$$

Datorită faptului că în vecinătatea punctului de echilibru $r = r_1$ creşterea forțelor de respingere este mai mare decât scăderea forțelor de atracție, pe unitatea de distanță, rezultă că,

$$U_R'''(r_1) = \left(\frac{d^3U_R}{dr^3}\right)\Big|_{r=r_1} = -2\gamma < 0 \, . \tag{4.8.8}$$

Ținând cont de relațiile (4.8.7) şi (4.8.8) şi făcând notația $x = r - r_1$, formula (4.8.6) se poate scrie sub forma,

$$U_R(x) = U_R(r_1) + \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}\gamma x^3 + \ldots, \tag{4.8.9}$$

iar forța de interacțiune dintre atomi se poate aproxima prin,

$$F(x) = -\frac{\partial U_R}{\partial x} = -\beta x + \gamma x^2 + \ldots. \tag{4.8.10}$$

Dacă lanțul atomic este comprimat sau alungit uniform atunci distanța interatomică de echilibru se va modifica, având valoarea,

$$r = r_1 + \Delta r_1, \tag{4.8.11}$$

iar valoarea nouă a constantei elastice va fi,

$$\beta' = U_R''(r_1 + \Delta r_1) = \left(\frac{d^2U_R}{dr^2}\right)\Bigg|_{r=r_1+\Delta r_1}. \tag{4.8.12}$$

Corespunzător se va modifica şi frecvența limită cu $\Delta\omega_D$, adică,

$$(\omega_D + \Delta\omega_D)^2 = \frac{4}{M}U_R''(r_1 + \Delta r_1). \tag{4.8.13}$$

Descompunând $U_R''(r_1 + \Delta r_1)$ în serie Taylor,

$$U_R''(r_1 + \Delta r_1) + \left(\frac{d^3U_R}{dr_1^3}\right)\Bigg|_{r=r_1} \cdot \Delta r_1 + \ldots, \tag{4.8.14}$$

şi, ținând cont de faptul că $U_R''(r_1) = \beta$ iar $U_R'''(r_1) = -2\gamma$, relația (4.8.13) se poate scrie sub forma,

$$(\omega_D + \Delta\omega_D)^2 = \frac{4}{M}(\beta - 2\gamma\Delta r_1). \tag{4.8.15}$$

Dacă ținem cont de faptul că $\omega_D^2 = \frac{4\beta}{M}$ şi presupunem că, $\Delta\omega_D \ll \omega_D$, atunci din (4.8.15) rezultă imediat,

$$\frac{\Delta\omega_D}{\omega_D} = -\frac{\gamma\Delta r_1}{\beta}. \qquad (4.8.16)$$

Din această relație observăm că frecvența limită ω_D şi deci şi temperatura T_D, se vor modifica odată cu modificarea Δr_1 distanței interatomice de echilibru r_1 numai în aproximația anarmonică când $\gamma \neq 0$. Cum mărimile β şi γ sunt pozitive rezultă că dacă volumul creşte $(\Delta r_1 > 0)$, atunci frecvența limită scade $(\Delta\omega_D < 0)$ şi invers. Prin urmare, ținând cont de (4.8.5), presiunea va fi dată de relația,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -\frac{\partial E_0}{\partial V} - 3Nk_0TD(t)\cdot\frac{1}{T_D}\cdot\frac{\partial T_D}{\partial V}, \qquad (4.8.17)$$

unde funcția D(t) este definită prin relația (4.7.27), iar $t = T_D/T$. În deducerea acestei relații am utilizat faptul că,

$$\int_0^t x^2\ln(1-e^{-x})dx = \frac{1}{3}\cdot\left[t^3\ln(1-e^{-x}) - \int_0^t \frac{x^3dx}{e^x-1}\right],$$

iar din,

$$F = E_0 + 9Nk_0T\cdot\frac{1}{t^3}\cdot\int_0^t x^2\cdot\ln(1-e^{-x})dx,$$

rezultă imediat,

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial E_0}{\partial V} + \left[9Nk_0T\cdot\frac{1}{t^4}\cdot\int_0^t \frac{x^3dx}{e^x-1}\right]\cdot\frac{dt}{dV}, \qquad (7.8.17')$$

şi, dacă ținem cont că $t = T_D/T$, atunci,

$$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{T}\cdot\frac{dT_D}{dV}.$$

În deducerea relației (4.8.17') am mai utilizat faptul că dacă,

$$F(\sigma) = \int_{a(\sigma)}^{b(\sigma)} f(x,\sigma)dx,$$

atunci,

$$\frac{dF}{d\sigma}=\int_{a(\sigma)}^{b(\sigma)}\frac{\partial f}{\partial\sigma}dx+\frac{db}{d\sigma}\cdot f(b,\sigma)-\frac{da}{d\sigma}\cdot f(a,\sigma),$$

unde σ este un parametru oarecare. Introducând în continuare parametrul lui Grüneisen prin relația,

$$\gamma_G=\frac{(\Delta\omega_D/\omega_D)}{(\Delta r_1/r_1)}=-\frac{V}{T_D}\cdot\frac{dT_D}{dV}=-\frac{d(\ln\omega_D)}{d(\ln V)}>0, \tag{4.8.18}$$

se poate observa uşor că el este determinat numai de interacțiunea anarmonică dintre atomi. Într-adevăr, în cazul rețelei lineare simple, din relația (4.8.16) rezultă că,

$$\gamma_G=\frac{(\Delta\omega_D/\omega_D)}{(\Delta r_1/r_1)}=\frac{\gamma r_1}{\beta}. \tag{4.8.19}$$

Această relație confirmă afirmația de mai sus deoarece în aproximația armonică $\gamma=0$ şi deci şi parametrul lui Grüneisen $\gamma_D=0$. Dacă notăm cu E_T acea parte a energiei interne care depinde de temperatură, adică

$$E_T=3Nk_0TD(t), \tag{4.8.20}$$

atunci, din relațiile (4.8.17) şi (4.8.19), pentru ecuația de stare a corpului solid, se obține următoarea expresie,

$$P=-\frac{\partial E_0}{\partial V}+\frac{\gamma_G E_T}{V}, \tag{4.8.21}$$

în care primul termen nu depinde de temperatură. În continuare vom deduce relația lui Grüneisen. Pentru aceasta vom deriva relația (4.8.21) în raport cu temperatura T şi, ținând cont de faptul că $(\partial E_T/\partial T)_V=C_V$, obținem,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{\gamma_G C_V}{V}. \tag{4.8.22}$$

Folosind relația termodinamică,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V=-1,$$

rezultă,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V , \tag{4.8.23}$$

deoarece,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1 : \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1 : \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$$

Prin definiție, coeficienții de dilatare termică şi de compresibilitate izotermică sunt dați de relațiile,

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P ; \quad \chi_T = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T , \tag{4.8.24}$$

şi, ținând cont de formulele (4.8.23) şi (4.8.22), rezultă imediat ***formula lui Grüneisen***,

$$\alpha V = \chi_T \cdot \gamma_G \cdot C_V . \tag{4.8.25}$$

Această relație poate fi utilizată pentru determinarea experimentală a parametrului lui Grüneisen γ_G, care caracterizează influența variației volumului asupra frecvențelor de vibrație, în particular, asupra frecvenței sau temperaturii Debye. Acest efect este un rezultat al interacțiunii anarmonice dintre atomii sau moleculele care intră în structura rețelei cristaline.

4.9. PRESIUNEA GAZULUI DE FONONI

În continuare vom pune în evidență încă un efect cauzat de interacțiunea anarmonică şi anume ***presiunea gazului de fononi***. În acest scop vom considera gazul fononic în aproximația mediului continuu (aproximația lui Debye). Numărul de fononi în intervalul de frecvențe de la ω la $\omega + d\omega$ va fi dat de expresia,

$$dN_\omega = \overline{N} \cdot g(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1} , \tag{4.9.1}$$

unde $\overline{N}$ reprezintă numărul mediu de fononi şi este dat de relația (4.7.12), iar $g(\omega)$ este funcția de distribuție a frecvențelor în aproximația lui Debye, definită de formula (4.5.20). Energia acestor fononi va fi,

$$dE_\omega = \hbar\omega \cdot dN_\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1} . \tag{4.9.2}$$

Dacă în această relație am înlocui pe 3 cu 2 (cele două polarizări posibile ale fotonului - polarizările transversale), iar viteza sunetului v_0 cu viteza luminii c, atunci am obține formula lui Planck pentru distribuția energiei în spectrul radiației corpului negru. Numărul total de fononi din volumul V este,

$$N_f = \int dN_\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1} = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \left(\frac{k_0 T}{\hbar}\right)^3 \cdot \int_0^t \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1}, \qquad (4.9.3)$$

unde $t = (T_D / T)$ iar $x = \hbar\omega / k_0 T$. Din această relație remarcăm că dacă $t = (T_D / T) \gg 1$, atunci limita superioară de integrare se poate înlocui cu ∞, iar numărul fononilor va fi,

$$N_f \approx V \cdot T^3. \qquad (4.9.4)$$

La ***temperaturi ridicate***, când $t = (T_D / T) \ll 1$, sub integrala (4.9.3) putem considera aproximația $e^x - 1 \approx x$ şi deci, în acest caz, numărul fononilor va fi,

$$N_f \approx V \cdot T. \qquad (4.9.5)$$

În figura 4.12 este ilustrată dependența concentrației fononilor de temperatura T. Energia totală a fononilor din volumul V este dată de relația,

$$E(T) = \int dE_\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1}, \qquad (4.9.6)$$

care coincide cu energia oscilațiilor normale din ramura acustică. Prin urmare, energia oscilațiilor normale ale rețelei coincide cu energia fononilor care sunt distribuiți după o funcție statistică de tipul Bose-Einstein. În termodinamică se demonstrează că energia liberă se poate scrie sub forma,

$$F = -T \cdot \int \frac{U(T)}{T^2} dT, \qquad (4.9.7)$$

unde $U(T)$ reprezintă energia internă a sistemului. Integrala nedefinită din (4.9.7) corespunde constantei aditive nedeterminate pentru energia liberă. Dacă introducem U(T)=E(T) din (4.8.31) în (4.8.32) şi efectuăm integrarea după T, atunci energia liberă se poate scrie sub forma,

$$F = E_0 + F_T, \qquad (4.9.8)$$

care coincide cu energia liberă dată de relația (4.8.15), unde F_T este dat de relația,

$$F_T = 9k_0T \cdot \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \cdot \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 \ln\left(1-e^{-x}\right)dx\,. \qquad (4.9.9)$$

Cum F_T reprezintă energia liberă a gazului de fononi rezultă că presiunea acestui gaz va fi dată de relația,

$$P_{fon} = -\left(\frac{\partial F_T}{\partial V}\right)_V = \gamma_G \cdot \frac{E_T}{V}, \qquad (4.9.10)$$

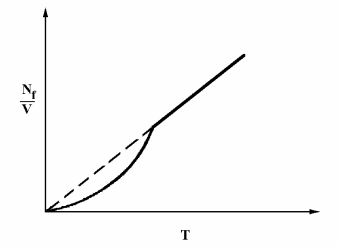


Fig.4.12. Dependența concentrației fononilor de temperatură.

unde energia E_T este definită prin relația (4.8.20). Din relația (4.9.10) rezultă că noi putem vorbi de o presiune a gazului de fononi numai în aproximația anarmonică. Prin urmare, fluxul de fononi, caracterizați prin unde armonice plane progresive, cu un anumit cvasiimpuls $\vec{p} = \hbar\vec{K}$, este egal cu zero. De aici rezultă că ***fononul nu posedă impuls***. Prin aceasta fononul se deosebeşte esențial de foton care are impusul $\hbar\vec{K}$, unde $\vec{K}$ este vectorul de undă al fotonului.

4.10. DILATAREA TERMICĂ.

Atât dilatarea termică cât şi conductivitatea termică a corpurilor solide sunt esențial determinate de componenta anarmonică a forțelor de interacțiune dintre atomii care intră în structura fazei solide. Noi vom analiza fenomenul de dilatare termică în cazul unui model simplu când interacționează numai doi atomi. Acest model oferă posibilitatea de a sublinia aspectele esențiale ale fenomenului şi de a determina cu o aproximație bună mărimea coeficientului de dilatare termică. Să considerăm doi atomi, care pentru abateri mici de la poziția de echilibru $x = r - r_1$, interacționează după o lege de forma (4.8.10) şi au energia potențială dată de relația (4.8.8). Probabilitatea ca un

atom să se abată de la echilibru cu distanța $x = r - r_1$ este dată de relația,

$$f(x) = A \cdot \exp\left[-\frac{U_R(x)}{k_o T} \right] = A' \cdot \exp\left[-\frac{\beta x^2}{2k_0 T} + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T} \right], \qquad (4.10.1)$$

unde,

$$A' = A \cdot \exp\left[-\frac{U_R(r_1)}{k_0 T} \right],$$

şi, descompunând în serie exponențiala care conține termenul anarmonic,

$$\exp\left(\frac{\gamma x^3}{k_0 T} \right) \approx 1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T},$$

Obținem,

$$f(x) = A' \cdot \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2k_0 T} \right). \qquad (4.10.2)$$

Constanta A' din această relație se determină din condiția de normare,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = A' \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2k_0 T} \right) dx = 1.$$

Integrala din al doilea termen este egală cu zero deoarece funcția de sub integrală este impară şi utilizând formula,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sigma x^2} dx = 2 \int_{0}^{+\infty} e^{-\sigma x^2} dx = \sqrt{\pi / \sigma},$$

rezultă,

$$A' = \left(\frac{\beta}{2\pi k_0 T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Abaterea medie a coordonatei oscilatorului de la valoarea r_1 este dată de relația,

$$< x > = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x)dx = \left(\frac{\beta}{2\pi k_0 T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x + \frac{\gamma x^4}{3k_0 T} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta x^3}{2k_o T} \right) dx = \frac{\gamma k_0 T}{\beta^2}. \qquad (4.10.3)$$

În deducerea acestei relații s-a mai ținut cont de formula,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\sigma x^2} dx = 2\int_{0}^{+\infty} x^4 e^{-\sigma x^2} dx = \frac{3}{4}\cdot\sqrt{\pi/\sigma^5}\ .$$

Astfel, distanța dintre atomi, la temperatura T, va fi dată de relația,

$$r_1 = a + < x >= a + \frac{\gamma k_0 T}{\beta^2}\ , \tag{4.10.4}$$

unde a este distanța dintre atomi la $T = 0$. Conform definiției, coeficientul termic de dilatare lineară este dat de relația,

$$\alpha_\ell = \frac{1}{a}\cdot\left(\frac{dr_1}{dT}\right) = \frac{\gamma k_0}{a\beta^2}\ . \tag{4.10.5}$$

Din această formulă observăm că dilatarea lineară este determinată de interacțiunea anarmonică dintre atomi şi că pentru $\gamma = 0$, coeficientul de dilatare termică lineară $\alpha_\ell = 0$. Pentru exemplificare, să considerăm cazul unui cristal ionic, de exemplu NaCl. Dacă $a = 2{,}82\text{Å}$ este distanța dintre ionii de Na^+ şi Cl^- la echilibru, atunci forța de interacțiune dintre ioni, când distanța dintre ei creşte cu x va fi,

$$F(a+x) = -\frac{\partial U_R}{\partial x} = \frac{AA_1}{a^2}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right)\cdot\frac{1}{(1+x/a)^2}\ . \tag{4.10.6}$$

Pentru deducerea acestei relații s-a utilizat formula (3.4.31) în care s-a introdus $r = a + x$. Descompunând (4.10.6) în serie Taylor,

$$F(a+x) = F(a) + \left.\frac{\partial F}{\partial x}\right|_{x=0}\cdot x + \frac{x^2}{2}\cdot\left.\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right|_{x=0}\ . \tag{4.10.7}$$

şi ținând cont de faptul că F(a)=0, obținem

$$F(a+x) = -\beta x + \gamma x^2\ , \tag{4.10.8}$$

unde,

$$\beta = 2\cdot\frac{AA_1}{a^3}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right) \quad \text{şi} \quad \gamma = 3\cdot\frac{AA_1}{a^4}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right). \tag{4.10.9}$$

Având în vedere faptul că,

$$a = 2{,}82\cdot10^{-10}\text{m}, \quad n = 7{,}776 \quad \text{şi} \quad A_1 = \alpha_M = 1{,}748\ ,$$

iar,

$$A = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 2{,}307 \cdot 10^{-28} N \cdot m^2 ,$$

obținem,

$$\beta = 31{,}33 N/m \quad \text{şi} \quad \gamma = 1{,}667 \cdot 10^{11} N/m^2 .$$

Cu aceste valori şi constanta lui Boltzmann $k_0 = 1{,}38 \cdot 10^{-23} J/K$, pentru coeficientul de dilatare lineară obținem,

$$\alpha_\ell = \frac{\gamma k_0}{a\beta^2} = \frac{3nak}{4AA_1(n-1)} = 8{,}31 \cdot 10^{-6} grad^{-1} . \qquad (4.10.10)$$

valoare care este apropiată, ca ordin de mărime, de valoarea experimentală. Coeficientul de dilatare termică, aşa cum rezultă din relația simplă (4.10.10), este esențial determinat de interacțiunea anarmonică dintre atomii care formează rețeaua cristalină a corpului solid. În continuare vom analiza fenomenul de conductivitate termică în solide.

4.11. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A CORPURILOR SOLIDE.

Coeficientul de conductivitate termică χ a unui corp solid este definit ca fiind coeficientul de proporționalitate dintre fluxul de energie termică J (energia termică care trece prin unitatea de suprafață şi în unitatea de timp) şi gradientul de temperatură $\frac{dT}{dx}$, conform relației,

$$J = -\chi \cdot \frac{dT}{dx} . \qquad (4.11.1)$$

Forma acestei relații presupune faptul că procesul de transport al energiei termice este un proces aleatoriu. Energia nu intră printr-un capăt al probei şi continuă pe un drum drept după care iese prin celălalt capăt. Dacă energia s-ar propaga prin probă direct, fără a suferi devieri, atunci expresia fluxului termic nu ar depinde de gradientul de temperatură ci numai de diferența de temperatură ΔT dintre capetele probei, indiferent de lungimea acesteia. Numai natura aleatorie a procesului microscopic de conductivitate termică este aceea care determină gradientul de temperatură din expresia fluxului termic. Fenomenul de "rezistență termică" a solidului la propagarea energiei termice este cauzat tot de caracterul anarmonic al oscilațiilor atomilor din nodurile rețelei cristaline.

Asupra acestui fenomen a atras atenția prima dată Debye în 1914 şi a arătat că dacă se ține cont numai de aproximația armonică a oscilațiilor atunci "rezistența termică" a solidului este egală cu zero. Această afirmație este destul de evidentă. Într-adevăr, undele armonice satisfac principiul superpoziției lineare conform căruia undele se propagă în cristal independent, fără a se împrăştia reciproc. Într-un astfel de model "rezistența termică" este egală cu zero deoarece fluxul termic se

propagă cu viteza sunetului. Cum undei plane armonice cu vectorul de undă $\vec{K}$ îi corespunde fononul cu cvasiimpulsul $\hbar\vec{K}$ şi energia $\hbar\omega_{\vec{K}}$ rezultă că în aproximația armonică fononii nu interacționează, adică nu se ciocnesc unii cu alții.

În cristalele reale şi la temperaturi nu prea coborâte oscilațiile atomilor din nodurile rețelei cristaline au un caracter anarmonic care este luat în considerație prin termenul al doilea din relația (4.8.10). Apariția caracterului anarmonic face ca oscilațiile normale ale rețelei cristaline să-şi piardă independența şi, când se întâlnesc, în urma schimbului de energie, îşi pot modifica direcția de propagare (are loc fenomenul de împrăştiere). În urma unor astfel de interacțiuni ale undelor elastice se poate realiza transportul energiei de la oscilațiile cu o anumită frecvență la oscilațiile cu o altă frecvență şi stabilirea în cristal a echilibrului termic.

Descrierea procesului de împrăştiere reciprocă a oscilațiilor normale se poate face mult mai uşor prin utilizarea noțiunii de fonon şi considerând volumul cristalului excitat termic ca fiind o cutie închisă în care se află gazul de fononi. În aproximația armonică, când oscilațiile normale ale rețelei sunt independente, fononii formează un gaz ideal (gazul de fononi care nu interacționează).

Trecerea la oscilațiile anarmonice este echivalentă cu apariția interacțiunilor dintre fononi care au ca rezultat fie transformarea a doi fononi în unul singur, fie transformarea unui fonon în alți doi fononi. Prin urmare, în urma ciocnirilor dintre fononi poate avea loc atât generarea cât şi anihilarea fononilor. Probabilitatea ca astfel de procese să aibă loc este dată, la fel ca în cazul oricărui fenomen de împrăştiere, de secțiunea eficace de împrăştiere σ_f. Dacă în raport cu fenomenul de ciocnire ne imaginăm fononul ca fiind o sferă cu raza r_f, atunci secțiunea eficace de împrăştiere va fi $\sigma_f = \pi r_f^2$.

Împrăştierea fonon-fonon poate avea loc numai în cazul când distanța dintre fononi este suficient de mică, astfel încât secțiunile lor eficace să se suprapună. Cum împrăştierea fononilor este o consecință a caracterului anarmonic al oscilațiilor rezultă că raza secțiunii eficace de împrăştiere trebuie să fie proporțională cu coeficientul de anarmonicitate, adică $r_f \approx \gamma$, şi deci $\sigma_f \approx \gamma^2$. Cunoscând secțiunea eficace de împrăştiere a fononilor se poate calcula drumul liber mediu al fononilor, ℓ_f, adică distanța medie pe care o parcurg fononii între două ciocniri consecutive. Din calcule rezultă că,

$$\ell_f = \frac{1}{\overline{N}\sigma_f} \approx \frac{1}{\overline{N}\gamma^2}, \tag{4.11.2}$$

unde $\overline{N}$ este concentrația fononilor. Dacă notăm cu c capacitatea calorică care revine unei singure particule rezultă că prin deplasarea din regiunea cu temperatura $T + \Delta T$ în regiunea cu temperatura T particula va ceda energia $\Delta q = c\Delta T$ şi cum,

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} \cdot \ell_f = \frac{dT}{dx} \cdot v_x \tau, \tag{4.11.3}$$

unde v_x este viteza fononului pe direcția x, iar τ este timpul de dintre două ciocniri, rezultă

$$\Delta q = c v_x \tau \cdot \frac{dT}{dx}. \qquad (4.11.4)$$

Ținând cont de faptul că fluxul de particule pe direcția x este dat de $\overline{N} v_x$ rezultă că fluxul net de energie va fi,

$$J = -(\overline{N} v_x) c \Delta T = -\overline{N} v_x^2 c \tau \cdot \frac{dT}{dx}. \qquad (4.11.5)$$

Cum $< v_x^2 >= \frac{1}{3} \cdot < v^2 >$, iar pentru fononi viteza $v = v_0$ şi este constantă, din (4.11.5) rezultă imediat,

$$J = -\frac{1}{3}(\overline{N} c) \cdot v_0 \cdot (v_0 \tau) \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} v_0 \ell_f C_v \cdot \frac{dT}{dx}, \qquad (4.11.6)$$

unde $\ell_f = v_0 \tau$, iar $C_V = \overline{N} c$. Astfel, comparând relațiile (4.11.1) şi (4.11.6), pentru coeficientul conductivității termice a unui solid rezultă,

$$\chi = \frac{1}{3} C_V v_0 \ell_f. \qquad (4.11.7)$$

Dacă introducem relația (4.11.2) în (4.11.7), rezultă,

$$\chi \approx \frac{C_V v_0}{\overline{N} \gamma^2}. \qquad (4.11.8)$$

În domeniul temperaturilor înalte, când $\overline{N} \sim T$, rezultă că,

$$\chi \approx \frac{C_V v_0}{T \gamma^2}. \qquad (4.11.9)$$

Cum în acest domeniu de temperaturi căldura specifică C_V nu depinde practic de temperatura T, rezultă că, la temperaturi ridicate, conductivitatea termică a rețelei cristaline este invers proporțională cu temperatura T. În relația (4.11.9) intră, de asemenea, coeficientul de anarmonicitate γ şi viteza sunetului v_0, care depind substanțial de tăria legăturilor chimice dintre particulele care formează cristalul. Odată cu micşorarea energiei de legătură viteza v_0 scade iar γ creşte deoarece slăbirea legăturilor duce la o creştere în amplitudine a oscilațiilor termice (pentru o anumită temperatură) şi deci la o manifestare mai pronunțată a caracterului anarmonic. Ambii aceşti factori, conform relației (4.11.9), vor determina o diminuare a conductivității termice a rețelei cristaline.

O analiză mai riguroasă arată că există o dependență puternică a conductivității termice de masa atomilor care formează cristalul, scăzând odată cu creşterea masei M a atomilor. Aşa se poate

explica de ce coeficientul conductivității termice a cristalelor formate din elemente uşoare, situate în partea superioară a Sistemului Periodic (B, C, Si, etc.) are valori mari (pentru C, $\chi_C \approx 550 W/m\cdot K$, iar pentru Si, $\chi_{Si} \approx 137 W/m\cdot K$).

Este interesant de remarcat că în cazul cristalelor formate din elemente uşoare şi cu legături chimice tari conductivitatea termică a rețelei poate atinge valori foarte mari. De exemplu, în cazul diamantului conductivitatea termică la temperatura camerei atinge valoarea $\chi_C \approx 550 W/m\cdot K$, în timp ce în cazul metalelor este mai mică. De exemplu, în cazul Ag, tot la temperatura camerei, avem $\chi_{Ag} \approx 407 W/m\cdot K$.

La temperaturi scăzute (mai mici decât temperatura Debye), concentrația fononilor scade

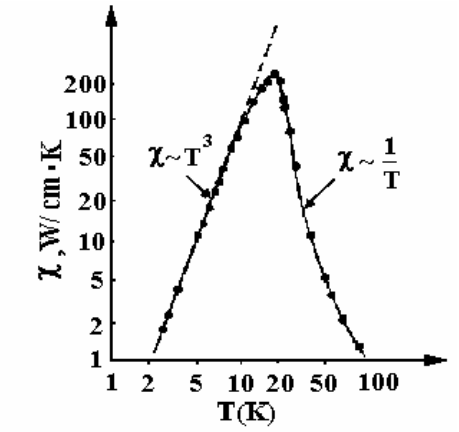


Fig.4.13. Conductivitatea termică în funcție de temperatură pentru cristalele pure de NaF.

rapid odată cu temperatura T şi ca urmare drumul liber mediu al fononilor va creşte foarte mult, atingând valori comparabile cu dimensiunile cristalelor când $T \le (T_D/20)$. Cum fețele cristalului reflectă slab fononii, scăderea în continuare a temperaturii nu va mai determina o diminuare a drumului liber mediu ℓ_f, care va fi acum limitat numai de dimensiunile cristalului. În acest caz dependența de temperatură va fi determinată numai de dependența căldurii specifice C_V de temperatura T. Cum în domeniul temperaturilor coborâte $C_V \approx T^3$, rezultă că şi conductivitatea termică a rețelei va fi proporțională cu T^3, adică,

$$\chi \approx T^3 \quad .$$

Aceste raționamente sunt confirmate calitativ de măsurătorile experimentale. Ca exemplu, în figura 4.13 sunt prezentate în scală dublu-logaritmică rezultatele experimentale pentru dependența conductivității termice de temperatură în cazul cristalelor de NaF. La temperaturi foarte mici, într-

adevăr, $\chi \approx T^3$. Odată cu creşterea temperaturii va creşte şi concentraţia medie a fononilor, $\overline{N}$, şi deci se vor intensifica şi interacţiunile fonon-fonon, fapt care determină o scădere a drumului liber mediu al fononilor şi în consecinţă va scădea şi conductivitatea termică a reţelei cristaline. În momentul când procesele de împrăştiere fonon-fonon devin dominante, conductivitatea termică a reţelei începe să scadă odată cu creşterea temperaturii. În domeniul temperaturilor înalte conductivitatea termică a reţelei prezintă, în funcţie de temperatură, o dependenţă de forma $\chi \approx T^{-1}$.

Un tablou asemănător se observă şi în cazul semiconductorilor şi dielectricilor amorfi în care dimensiunile regiunilor ordonate sunt foarte mici (de ordinul a câteva constante de reţea cristalină). Împrăştierea fononilor pe suprafeţele care limitează aceste regiuni ordonate ar trebui să predomine practic la toate temperaturile şi deci, în acest caz, ℓ_f nu ar trebui să depindă de temperatura T. Din aceste motive coeficientul conductivităţii termice a acestor materiale ar trebui să fie proporţional cu T^3 în domeniul temperaturilor coborâte şi să nu depindă de T la temperaturi înalte. Aceste raţionamente sunt confirmate de măsurătorile experimentale.

CAPITOLUL V

STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE

5.1. FORMAREA BENZILOR ENERGETICE.

Fiecare electron din atomul liber are o anumită energie şi ocupă un nivel energetic discret conform principiului lui Pauli. În corpul solid, datorită interacțiunii dintre atomi, nivelele energetice discrete ale electronilor se desfac în benzi energetice. Structura de benzi a energiei electronilor în corpul solid se poate înțelege uşor din considerente fizice simple. În acest scop să presupunem că apropiem trei atomi de Li. Atomul izolat de Li are structura electronică $1s^2 2s^1$, iar nivelele energetice

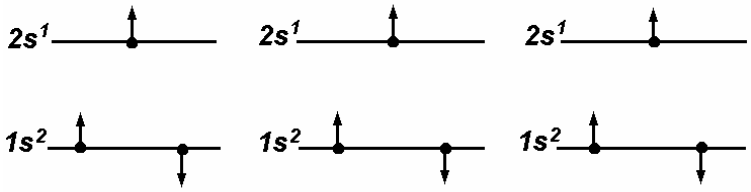


Fig.5.1. Nivelele energetice discrete şi ocuparea lor cu electroni în cazul a trei atomi de Li izolați.

pentru cei trei atomi de Li izolați sunt reprezentate în figura 5.1.

Cum fiecare nivel energetic în sistemul format din trei atomi de Li se repetă de trei ori rezultă că fiecare nivel este triplu degenerat. Dacă apropiem cei trei atomi până la distanțe comparabile cu distanța interatomică din cristalul de Li, datorită interacțiunii, degenerarea se va ridica. Astfel, fiecare nivel triplu degenerat se va despica in trei subnivele, ca în figura 5.2, unde este prezentată structura benzilor energetice pentru un sistem format din trei atomi de Li în interacțiune. Distanța energetică dintre subnivelele care provin de la acelaşi nivel atomic este foarte mică în comparație cu distanța dintre nivelele 1s şi 2s. În cazul general, când avem un sistem format din N atomi de Li, fiecare din nivelele energetice 1s şi 2s va avea gradul de degenerare N şi, datorită interacțiunii, se va despica în benzi energetice formate din câte N subnivele. Prin urmare, fiecărui nivel energetic discret din atomul liber îi va corespunde în solidul format din mai mulți atomi o bandă energetică permisă, formată din subnivele energetice care sunt ocupate cu electroni conform principiului lui Pauli. În cazul cristalului de Li se obține o bandă 1s complet ocupată cu electroni şi o

bandă 2s ocupată parțial. Aceasta este situația tipică la metale când benzile energetice permise, complet ocupate cu electroni, sunt urmate de o bandă ocupată parțial sau când o bandă ocupată se suprapune peste o bandă liberă. Banda energetică care rezultă în urma despicării nivelelor energetice ale atomilor poartă denumirea de ***bandă energetică permisă***.

Electronii în solid pot avea energii numai în interiorul benzilor energetice permise. Banda energetică care se formează prin despicarea nivelelor energetice ale electronilor de valență se numeşte ***bandă de valență***. Nivelele energetice ale atomului, care nu sunt ocupate cu electroni în starea fundamentală, în urma despicării, vor forma una sau mai multe benzi energetice libere. Cea mai coborâtă dintre benzile energetice libere se numeşte ***bandă de conducție***. Banda de valență

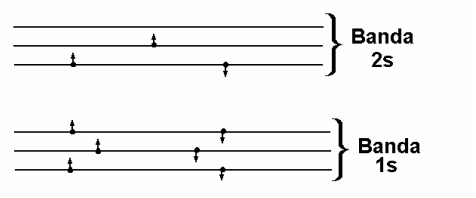


Fig.5.2. Formarea benzilor energetice în cazul interacțiunii a trei atomi de Li.

este separată de banda de conducție printr-un interval energetic interzis care se numeşte ***bandă energetică interzisă***.

O situație mai deosebită o găsim în cazul elementelor din grupa a IV-a, de exemplu la C, Si, şi Ge, care nu sunt metale, aşa cum ar rezulta din ocuparea cu electroni a nivelelor atomice, ci izolatori sau semiconductori. Acest lucru se explică prin suprapunerea şi despicarea benzilor s şi p (2s şi 2p pentru C, 3s şi 3p pentru Si şi 4s şi 4p pentru Ge), odată cu apropierea atomilor, în aşa fel încât banda superioară (banda de conducție) să conțină 4N stări libere, iar banda inferioară (banda de valență) să aibă 4N electroni de valență în cazul unui cristal format din N atomi (Fig.5.3).

Conform ipotezei lui de Broglie, electronului liber, cu impulsul $p = m_0 v$ (m_0-masa electronului liber, v-viteza electronului), i se poate asocia lungimea de undă $\lambda = h/p$, unde h este constanta lui Planck. Astfel, impulsul electronului se poate exprima sub forma,

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{h}{2\pi} = \hbar k \ ,$$

unde $\hbar = h/2\pi$, iar mărimea $k = 2\pi/\lambda$, se numeşte ***număr de undă***. Cum impulsul este o mărime vectorială rezultă că în general putem scrie,

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \ , \qquad (5.1.1)$$

iar $\vec{k}$ se numeşte ***vector de undă***. Ținând cont de relația (5.1.1), energia electronului se poate scrie sub forma,

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} \cdot \qquad (5.1.2)$$

Dependența energiei de vectorul de undă $\vec{k}$ se numeşte ***lege de dispersie***. În cazul electronului liber vectorul de undă $\vec{k}$ poate lua orice valoare iar legea de dispersie are o formă parabolică (Fig.5.4). Altfel stau lucrurile pentru electronul din cristal care se mişcă în câmpul periodic al rețelei

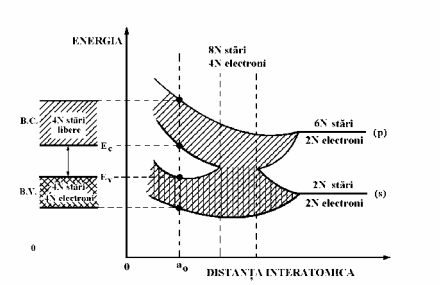


Fig.5.3. Formarea benzilor energetice în cazul semiconductorilor din grupa a IV-a când benzile s şi p interacționează.

cristaline, cauzat de aranjarea periodică a atomilor în nodurile rețelei cristaline. Probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit punct din cristal trebuie să fie o funcție periodică de coordonata x, deoarece pozițiile, care diferă între ele printr-un multiplu de constanta a_o a rețelei, sunt egal probabile. Diferite vor fi numai probabilitățile de a găsi electronul în limitele aceleiaşi perioade a rețelei cristaline.

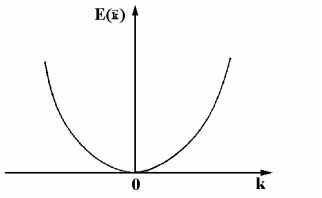


Fig. 5.4. Dependența parabolică a energiei electronului liber în funcție de vectorul de undă k.

Periodicitatea potențialului cristalin determină nu numai caracterul de benzi al spectrului energetic al electronilor în cristal, ci va modifica şi relația de dispersie care în cazul electronului liber are forma simplă (5.1.2). Încă de la început subliniem faptul că proprietățile fizice ale cristalelor sunt determinate în mod esențial de spectrul energetic al purtătorilor de sarcină. Multe din fenomenele

fizice sunt cauzate de mişcarea electronilor în câmpul periodic al reţelei cristaline sau de împrăştierea lor pe oscilaţiile termice ale atomilor din nodurile reţelei cristaline.

Astfel, proprietăţile electrice, magnetice, galvanomagnetice, optice, etc. ale dielectricilor, semiconductorilor, sau metalelor sunt strâns legate de caracterul spectrului energetic al purtătorilor de sarcină şi de geometria suprafeţelor izoenergetice cât şi de particularităţile oscilaţiilor termice ale atomilor sau de legea de dispersie a acestor oscilaţii. Dată fiind importanţa acestei probleme pentru înţelegerea fenomenelor fizice care au loc în cristale, în acest capitol, vom analiza principalele aspecte legate de spectrul energetic al purtătorilor de sarcină în cristal.

Atât spectrul energetic al electronilor cât şi forma suprafeţelor izoenergetice pot fi interpretate mai clar din punct de vedere fizic dacă sunt analizate nu în spaţiul real ci în spaţiul reţelei reciproce a cristalelor. Evident, atât spectrul energetic al electronilor cât şi forma suprafeţelor izoenergetice vor depinde substanţial de simetria cristalelor. Dacă se ţine cont de simetria spaţială a cristalelor şi de natura ondulatorie a purtătorilor de sarcină, atunci spaţiul reţelei reciproce poate fi împărţit în zone pe frontierele cărora sunt satisfăcute condiţiile de interferenţă ale undelor scurte care se propagă în cristal. Prin urmare, atât structura energetică de benzi a electronilor în cristale cât şi împrăştierea fasciculelor de electroni incidente pe cristal sau a radiaţiilor electromagnetice cu lungimi de undă scurte, de exemplu razele X, au o natură fizică comună. În ultimă instanţă spectrul benzilor energetice este direct determinat de natura legăturilor chimice dintre atomii care formează cristalul. Structura de benzi a spectrului energetic al electronilor în cristal joacă un rol fundamental atât în înţelegerea fenomenelor fizice care au loc cât şi în utilizarea lor pentru diferite aplicaţii practice.

5.2. ELECTRONII ÎN CÂMPUL PERIODIC AL REŢELEI CRISTALINE IDEALE.

Pentru început să analizăm comportarea electronilor într-un cristal ideal. Aşa cum se ştie din teoria clasică a conductivităţii electrice în metale, cristalul se poate reprezenta sub forma unei reţele cristaline în nodurile căreia se află ioni, care sunt scufundaţi într-un gaz de electroni. Vom considera un cristal ideal, adică un cristal în care reţeaua cristalină este periodică, nu conţine impurităţi, iar ionii din nodurile reţelei cristaline nu se deplasează din poziţiile de echilibru. În aceste condiţii, studiul mişcării purtătorilor de sarcină în reţeaua cristalină se reduce la a analiza influenţa câmpului periodic al reţelei asupra mişcării electronului. Aşa cum se ştie electronul este o particulă cuantică iar comportarea lui trebuie descrisă cu ajutorul reprezentărilor din mecanica cuantică. În acest scop este util să ne reamintim câteva idei fundamentale din mecanica cuantică. Mai întâi să remarcăm faptul că datorită proprietăţilor corpusculare şi ondulatorii nu putem determina univoc poziţia şi traiectoria electronului.

Conform relaţiei de incertitudine a lui Heisenberg, $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$, coordonata şi impulsul electronului pot fi determinate simultan cu o precizie până la constanta lui Planck. Formal, trecerea de la macanica cuantică la mecanica clasică se poate face dacă se consideră $\hbar \to 0$. În aceste condiţii impreciziile în determinarea coordonatei Δx şi a impulsului Δp pot fi simultan egale cu zero şi astfel putem preciza traiectoria pe care se mişcă particula. Din relaţia de incertitudine mai rezultă şi faptul că particula cuantică nu poate fi localizată (oprită) într-un anumit punct din spaţiu deoarece în momentul opririi $\Delta p = 0 (p = 0)$, iar conform inegalităţii lui Heinsenberg, particula ar trebui să fie complet delocalizată, adică $\Delta x = \infty$.

Din aceste motive în mecanica cuantică se introduc reprezentările statistice pentru a descrie comportarea electronului. În cadrul unei astfel de formulări a problemei noi putem vorbi doar

de o "comportare probabilă" a electronului, descrisă de o anumită funcție $\psi(x,t)$, care se numeşte ***funcția de undă a electronului***. Această funcție va caracteriza probabilitatea de a găsi electronul la momentul t în punctul de coordonată x a spațiului.

Dacă mişcarea electronului este descrisă printr-o undă atunci pătratul amplitudinii, $|\psi(x,t)|^2 = \psi(x,t)\cdot\psi^*(x,t)$, va caracteriza intensitatea ei într-un punct dat şi va fi o măsură a probabilității de a găsi electronul în acest punct la un moment dat. Astfel, pentru a găsi densitatea de probabilitate trebuie să înmulțim funcția $\psi(x,t)$ cu funcția complex-conjugată ei $\psi^*(x,t)$. Cum $\psi(x,t)\cdot\psi^*(x,t)dx$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula în intervalul de la x la x+dx în momentul t şi cum probabilitatea totală de a găsi particula într-un anumit punct din spațiu la momentul t este un eveniment cert rezultă că,

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\cdot\psi(x,t)dx = 1. \qquad (5.2.1)$$

Aşa cum am văzut mai sus, nu putem descrie comportarea electronului cu ajutorul unei traiectorii care să rezulte din ecuațiile mecanicii clasice şi am introdus funcția de undă $\psi(x,t)$. Mai departe, ar fi natural să introducem şi o anumită ecuație, echivalentă cu ecuațiile lui Newton, care să ofere o "rețetă" de a găsi funcțiile de undă $\psi(x,t)$ pentru diferite probleme din domeniul fizicii solidului. După cum se ştie, o astfel de ecuație a fost propusă de Schrödinger, în anul 1926, ca un postulat al mecanicii cuantice. Variația în timp a funcției de undă este descrisă de ecuația temporală Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi\,, \qquad (5.2.2)$$

unde $\hat{H}$ este operatorul energiei totale şi care, prin analogie cu mecanica clasică, se mai numeşte şi ***hamiltonian***. În cazul unei particule din spațiul liber, hamiltonianul este format din suma dintre operatorul energiei cinetice, $\hat{T}$, şi operatorul energiei potențiale $\hat{V}$,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\nabla^2 + \hat{V}\,. \qquad (5.2.3)$$

Aşa cum rezultă din ecuația Schrödinger (5.2.2), în rezolvarea ei avem de-a face, spre deosebire de fizica clasică, cu operatori.

Printr-un operator, de exemplu $\hat{L}$, înțelegem reprezentarea simbolică a unei acțiuni asupra funcției $V_1(x)$, pentru a obține o altă funcție $V_2(x)$, adică,

$$\hat{L}V_1(x) = V_2(x)\,.$$

În mecanica cuantică, pentru a reprezenta diferite mărimi, sunt utilizați numai ***operatorii lineari***

hermitieni. Operatorul $\hat{L}$ este linear dacă este satisfăcută relația,

$$\hat{L}[aV_1(x)+bV_2(x)]=a\hat{L}V_1(x)+b\hat{L}V_2(x),$$

unde a şi b sunt nişte constante iar $V_1(x)$ şi $V_2(x)$ sunt funcții de coordonata x. Un operator linear este hermitian (sau autoconjugat) dacă satisface proprietatea,

$$\int V^*(x)\hat{L}V(x)dx=\int V(x)\hat{L}^*V^*(x)dx,$$

unde $\hat{L}^*$ este operatorul complex-conjugat al operatorului $\hat{L}$ şi se obține prin schimbarea semnului din fața unității imaginare. Operațiile cu operatori satisfac regulile simple din algebră. De exemplu, operatorul sumă $\hat{S}$ a doi operatori $\hat{A}$ şi $\hat{B}$ se scrie sub forma $\hat{S}=\hat{A}+\hat{B}$, adică $\hat{S}\hat{V}(x)=\hat{A}\hat{V}(x)+\hat{B}\hat{V}(x)$. La fel, operatorul produs $\hat{P}=\hat{A}\hat{B}$, dacă, $\hat{P}\hat{V}(x)=\hat{A}\hat{B}V(x)$. Produsul operatorilor depinde de ordinea factorilor. Astfel, dacă $\hat{P}'=\hat{B}\hat{A}$, atunci $\hat{P}'\neq\hat{P}$. Se spune că în acest caz operatorii nu comută. În cazul când $\hat{P}'=\hat{P}$ sau $\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$, operatorii sunt comutativi. Se poate arăta că în multe situații practice pot fi alese astfel de funcții V(x) care în urma acțiunii asupra lor cu un operator $\hat{L}$ să se obțină aceeaşi funcție înmulțită cu o constantă L, adică,

$$\hat{L}V(x)=LV(x). \qquad (5.2.4)$$

În acest caz funcțiile V(x) se numesc ***funcții proprii ale operatorului*** $\hat{L}$, iar constantele L se numesc ***valori proprii ale operatorului*** $\hat{L}$. Dacă fiecărei funcții proprii îi corespunde o singură valoare proprie, atunci starea caracterizată de aceste mărimi este nedegenerată. Dacă unei anumite valori proprii îi corespund g funcții proprii atunci starea corespunzătoare este degenerată, având gradul de degenerare egal cu g. Aparatul matematic al mecanicii cuantice pune în evidență următoarele proprietăți ale funcțiilor proprii pentru operatorii hermitieni:

- funcțiile proprii ale stărilor nedegenerate sunt ortogonale, adică

$$\int \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx=\begin{cases}0 & \text{daca} \quad n\neq m,\\ 1 & \text{daca} \quad n=m.\end{cases}$$

- funcțiile proprii formează un sistem complet de funcții. Asta înseamnă că poate fi descompusă în serie după aceste funcții orice funcție $\psi(x)$, din aceeaşi clasă, adică,

$$\psi(x)=\sum_n a_n\psi_n(x),$$

unde $\psi_n(x)$ sunt funcții proprii;

- valorile proprii ale operatorilor hermitieni sunt reale.

În afară de postulatul cu privire la ecuația lui Schrödinger, mecanica cuantică mai utilizează alte câteva postulate pentru a descrie comportarea electronilor cu ajutorul funcției de undă.

- ***Principiul superpoziției***. Dacă un sistem cuantic se poate afla în stările descrise de funcțiile de undă $\psi_1(x,t)$ şi $\psi_2(x,t)$, atunci el se poate afla şi în starea descrisă de funcția de undă $\psi(x,t) = a\psi_1(x,t) + b\psi_2(x,t)$, unde a şi b sunt nişte constante. Principiul superpoziției ne permite să reprezentăm orice funcție sub forma unei descompuneri în serie după funcțiile proprii ale unui operator hermitian.

- ***Principiul corespondenței***. Fiecărei mărimi clasice L în mecanica cuantică îi corespunde operatorul linear hermitian (autoconjugat) $\hat{L}$. Între aceşti operatori există aceleaşi relații ca între mărimile clasice.

- ***Postulatul cu privire la valoarea medie a unei mărimi fizice***. Valoarea medie a unei mărimi fizice L din starea cu funcția de undă $\psi(x,t)$ este dată de relația,

$$\langle L \rangle = \int \psi^*(x,t)\hat{L}\psi(x,t)dx\,,$$

Cum operatorul $\hat{L}$ este un operator hermitian rezultă că va fi adevărată şi relația,

$$\langle L \rangle = \int \psi(x,t)\hat{L}^*\psi^*(x,t)dx\,.$$

Din aceste relații rezultă că valoarea medie a oricărei mărimi fizice, care poate fi măsurată experimental, în mecanica cuantică se poate reprezenta cu ajutorul funcției de undă. Mărimile fizice L vor avea numai acele valori care conțin spectrul operatorului $\hat{L}$, unde prin spectrul operatorului se înțelege mulțimea valorilor proprii ale operatorului $\hat{L}$. Acest postulat arată că între mărimile fizice calculate şi cele măsurate nu există divergențe.

Dacă energia potențială din ecuația Schrödinger (5.2.2) nu depinde de timp atunci funcția de undă se poate scrie sub forma,

$$\psi(x,t) = \psi_0(x)\cdot f(t), \tag{5.2.5}$$

şi, introducând această relație în (5.2.2), obținem,

$$i\hbar\cdot\frac{1}{f}\cdot\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\psi_0(x)}\hat{H}\psi_0(x) = E\,. \tag{5.2.6}$$

şi cum membrul stâng din (5.2.6) depinde numai de timpul t, iar membrul drept numai de coordonata x, rezultă că E este o constantă de separare a variabilelor x şi t, iar membrul drept al relației (5.2.6)

se poate scrie sub forma,

$$\hat{H}\psi_0(x) = E\psi_0(x)\,. \tag{5.2.7}$$

Astfel, conform celor arătate mai sus, E este valoarea proprie a hamiltonianului, adică energia totală, iar $\psi_0(x)$ este funcția proprie a aceluiaşi operator. Soluția ecuației (5.2.6), pentru funcția f(t), are forma unei unde,

$$f(t) = A\cdot\exp\left(-i\cdot\frac{E}{\hbar}\cdot t\right). \tag{5.2.8}$$

Dacă se determină mulțimea tuturor valorilor posibile ale energiei E, atunci se spune că se determină spectrul energetic al sistemului de particule. Din (5.2.5) şi (5.2.8) rezultă imediat că,

$$\left|\psi(x,t)\right|^2 = \left|\psi_0(x)\right|^2\cdot\left|f(t)\right|^2 = \left|\psi_0(x)\right|^2\cdot A^2\,, \tag{5.2.9}$$

şi deci, în acest caz, densitatea de probabilitate nu depinde de timp, iar stările sistemului sunt staționare. Din aceste motive, ecuația (5.2.7) se mai numeşte şi ***ecuația staționară Schrödinger***. În continuare vom analiza câteva cazuri particulare simple.

A) ELECTRONUL LIBER.

În acest caz $\hat{V}(x) = 0$ şi ecuația Schrödinger (5.2.7) va avea forma,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi_0 = E\psi_0\,, \tag{5.2.10}$$

iar soluția ei va fi de forma unei unde plane,

$$\psi_0 = A\cdot\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})\,,$$

unde m_0 este masa electronului liber, iar,

$$k = \frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_0E}\,, \tag{5.2.11}$$

este vectorul de undă. Cum $\psi_0\cdot\psi_0^* = \text{const.}$ rezultă că probabilitatea de a găsi electronul în orice punct din spațiu este aceeaşi. În plus, mai remarcăm faptul că energia electronului liber este,

$$E = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_0}\cdot \tag{5.2.12}$$

adică electronul prezintă un spectru continuu al energiei în funcție de vectorul de undă $\vec{k}$.

B) ELECTRONUL ÎN GROAPA DE POTENȚIAL INFINITĂ.

Energia potențială a electronului, în acest caz (Fig.5.5), este definită prin relația,

$$V(x)=\begin{cases} V_o, \text{ pentru } x<o; \\ 0, \text{ pentru } 0<x<a; \\ V_o, \text{ pentru } x>a. \end{cases} \tag{5.2.13}$$

unde $V_0 \to \infty$. Pentru regiunea I (Fig.5.5), ecuația Schrödinger va avea forma (5.2.10), iar în cazul

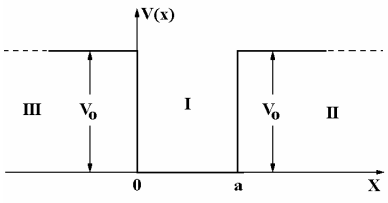


Fig.5.5. Energia potențială a electronului este aproximată printr-o groapă de potențial dreptunghiulară cu lărgimea a şi înălțimea $V_o \to \infty$.

unidimensional soluția ei, sub forma cea mai generală, va fi,

$$\psi_I(x)=a_1\sin(k_1x)+b_1\cos(k_1x), \tag{5.2.14}$$

unde,

$$k_1=\frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_oE}.$$

Pentru regiunea II, ecuația Schrödinger va fi,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m_0}{\hbar^2}\cdot(E-V_0)=0, \tag{5.2.15}$$

şi va avea soluția,

$$\psi_{II}(x)=a_2\exp(k_2x)+b_2\exp(-k_2x), \tag{5.2.16}$$

unde vectorul de undă,

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_0(V_0 - E)} \ . \qquad (5.2.17)$$

Din condiția $V_0 \to \infty$, rezultă că $a_2 = 0$, deoarece $\psi_{II}(x)$ este o funcție finită. Astfel, în afara gropii de potențial, funcția de-undă va fi,

$$\psi_{II}(x) = b_2 \exp(-k_2 x) \ .$$

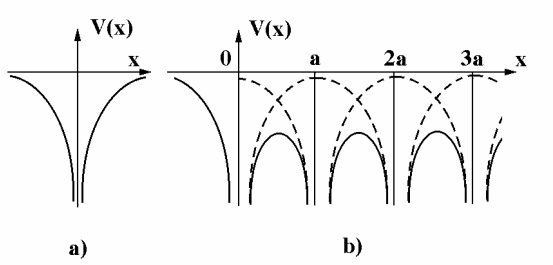


Fig.5.6. Forma energiei potențiale în cazul unui atom liber (a) şi în cazul unei rețele cristaline unidimensionale (b).

Cum pentru $V_0 \to \infty$ şi $k_2 \to \infty$, rezultă că,

$$\psi_{II}(a) = \psi_{II}(0) = 0 \, .$$

Valorile funcțiilor de undă la frontierele barierei de potențial trebuie să fie egale între ele, adică,

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) = 0 \quad \text{şi} \quad \psi_I(a) = \psi_{II}(a) = 0 \, . \qquad (5.2.18)$$

Astfel, din (5.2.14) şi (5.2.18) rezultă $b_1 = 0$ şi $k_1 a = \pm n\pi$. Prin urmare,

$$k_1 = \pm \frac{\pi}{a} \cdot n \quad \text{şi} \quad E = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_0 a^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 a^2} \cdot n^2 \, , \qquad (5.2.19)$$

unde n=1,2,3,.... Din această relație se poate remarca că pentru energia E nu sunt permise toate stările ci numai acelea pentru care vectorul de undă $k_1 = \pm \frac{\pi}{a} \cdot n$. Rezultatul important, obținut de noi în cazul acestui exemplu simplu, constă în faptul că în loc de spectrul continuu al energiei noi am obținut un ***spectru discret al nivelelor energetice***. În continuare, dacă generalizăm această problemă şi considerăm cazul unui sistem periodic de gropi potențiale vom constata că nivelele energetice discrete, obținute în cazul unei singure gropi de potențial, se desfac în benzi energetice cu

subnivele permise, care sunt separate între ele prin intervale energetice interzise.

C) MIŞCAREA ELECTRONULUI ÎNTR-UN SISTEM PERIODIC DE GROPI POTENȚIALE UNIDIMENSIONALE.

Aşa cum se ştie, în cazul unui atom izolat se poate considera că energia potențială a electronului are forma unei hiperbole (Fig.5.6). În cristal, evident, se vor succeda periodic astfel de hiperbole, aşa cum se arată prin curbele punctate în figura 5.6b, pentru un şir unidimensional de atomi.

Datorită sumării potențialelor cât şi medierii câmpurilor interne, barierele de potențial din interiorul cristalului vor avea o formă aproximativă, ca cea reprezentată prin curbele pline din figura 5.6b. Rezolvarea ecuației Schrödinger, chiar şi în cazul unidimensional, este o problemă destul de complicată.

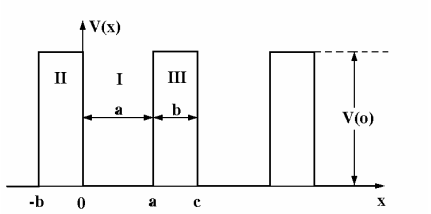


Fig.5.7. Aproximarea energiei potențiale a electronului în cristal în cadrul modelului unidimensional Krönig-Penney.

Din aceste motive vom alege pentru V(x) o formă foarte simplă care constă dintr-o succesiune periodică de bariere de potențial dreptunghiulare (***modelul Krönig-Penney***).

Lărgimea barierelor de potențial o vom nota cu b, înălțimea lor cu V_0, iar lărgimea gropilor de potențial o vom nota cu a. Astfel, mărimea $c = a + b$ va reprezenta perioada cristalului unidimensional în cadrul modelului considerat (Fig.5.7).

Pentru simplitate, vom preciza încă de la început că energia electronului, care se află într-un astfel de câmp potențial periodic, este mai mică decât înălțimea barierelor, adică $E < V_0$. Pentru regiunea I ($0 < x < a$) ecuația Schrödinger are forma (5.2.10), iar soluția ei va fi,

$$\psi_1(x) = a_1 \exp(ik_1 x) + b_1 \exp(-ik_1 x), \qquad (2.5.20)$$

unde acum,

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_0 E}, \qquad (2.5.21)$$

iar a_1 şi b_1 sunt nişte constante. Pentru regiunea II, ecuația Schrödinger va avea forma (5.2.12), iar soluția ei se poate scrie sub forma,

$$\psi_{II}(x) = a_2 \exp(k_2 x) + b_2 \exp(-k_2 x), \tag{2.5.22}$$

unde,

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_0(V_0 - E)}, \tag{2.5.22'}$$

iar a_2 şi b_2 sunt nişte constante. Cum toate celulele elementare ale cristalului sunt identice rezultă că şi probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit punct din interiorul lor, este aceeaşi şi deci $\psi \cdot \psi^*$ trebuie să fie o funcție periodică cu o perioadă care coincide cu perioada rețelei cristaline. De aici rezultă că şi valorile funcției de undă în punctele corespunzătoare ale celulelor elementare vecine, se vor deosebi numai printr-un factor de fază, adică,

$$\psi_{III}(x + c) = e^{i\varphi} \cdot \{a_2 \exp[k_2(x - c)] + b_2 \exp[-k_2(x - c)]\}. \tag{2.5.23}$$

Constantele a_1, b_1, a_2 şi b_2 se determină din condițiile de continuitate pentru funcțiile ψ_I, ψ_{II} şi ψ_{III} şi a derivatelor lor la frontierele x=0 şi respectiv, x=a, adică,

$$\begin{aligned} &\psi_I\big|_{x=0} = \psi_{II}\big|_{x=0}; \quad \left.\frac{d\psi_I}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\psi_{II}}{dx}\right|_{x=0}; \\ &\psi_I\big|_{x=a} = \psi_{III}\big|_{x=a}; \quad \left.\frac{d\psi_I}{dx}\right|_{x=a} = \left.\frac{d\psi_{III}}{dx}\right|_{x=a}. \end{aligned} \tag{2.5.24}$$

Înlocuind în aceste relații expresiile pentru funcțiile de undă ψ_I, ψ_{II} şi ψ_{III}, obținem un sistem de patru ecuații, cu necunoscutele a_1, b_1, a_2 şi b_2,

$$\begin{cases} a_1 + b_1 = a_2 + b_2; \\ ik_1 a_1 - ik_1 b_1 = k_2 a_2 - k_2 b_2; \\ a_1 \exp(ik_1 a) + b_1 \exp(-ik_1 a) = e^{i\varphi} \cdot [a_2 \exp(-k_2 b) + b_2 \exp(k_2 b)]; \\ ik_1 a_1 \exp(ik_1 a) - ik_1 b_1 \exp(-ik_1 a) = e^{i\varphi} \cdot [k_2 a_2 \exp(-k_2 b) - k_2 b_2 \exp(k_2 b)]. \end{cases} \tag{5.2.25}$$

Din condiția ca sistemul (5.2.25) să aibă soluții rezultă ecuația,

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \cdot [\exp(k_2 b) + \exp(-k_2 b)] \cdot \cos(k_1 a) + \\ &+ \frac{1}{2k_1 k_2} \cdot (k_2^2 - k_1^2) \cdot \sinh(k_2 b) \cdot \sin(k_1 a) = \cos\varphi. \end{aligned} \tag{5.2.26}$$

Cum vectorii de undă k_1 şi k_2 se exprimă în funcție de energia E, rezultă că, pentru diferite valori ale lui φ, putem rezolva ecuația (5.2.26) în funcție de E. Astfel, noi am putea găsi dependența energiei E de φ, adică spectrul energetic al energiei electronilor.

Ecuația transcedentală (5.2.26) nu se poate rezolva analitic şi, urmând modelul Krönig-Penney, vom analiza un caz limită când lărgimea barierelor scade iar înălțimea lor creşte în aşa fel încât suprafața lor să rămână constantă. Astfel, vom presupune că $b \to 0$ şi $V_0 \to \infty$, cu condiția ca $bV_0 = \text{const.}$ Dacă notăm valoarea acestei constante cu $\hbar^2 P / m_0 a$ atunci,

$$\lim_{\substack{b\to 0 \\ V_0\to\infty}} \{bV_0\} = \frac{\hbar^2 P}{m_0 a} = \text{const.}$$

În aceste condiții, semnificația fizică a mărimii $\frac{1}{P}$ constă în aceea că reprezintă transparența barierei de potențial cu înălțimea V_0 şi lărgimea b. Din aceste motive, pentru simplitate, putem varia în mod arbitrar mărimile b şi V_0 cu condiția ca produsul bV_0 să rămână constant. Astfel se conservă eficiența barierei de potențial în raport cu probabilitatea de trecere prin ea.

Ținând cont de relațiile (5.2.21) şi (5.2.22') şi de figura 5.7, rezultă că dacă $b \to 0$ şi $V_0 \to \infty$, atunci în (5.2.26) se obține o nedeterminare de forma $\infty \cdot 0$. Să încercăm să ridicăm această nedeterminare. Mai întâi observăm că dacă $b \to 0$, atunci $c \to a$ (Fig.5.7), iar cum $V_0 \to \infty$, din (5.2.22') rezultă $k_2 \to \infty$, iar $(k_1 / k_2) \to 0$. La fel se poate arăta că $bk_2 \to \sqrt{b} \to 0$, deoarece,

$$k_2 b = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_0 (V_0 - E)} \cdot b \to \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 V_0 b} \cdot \sqrt{b} = \sqrt{\frac{2P}{a}} \cdot \sqrt{b},$$

şi deci,

$$\frac{e^{k_2 b} + e^{-k_2 b}}{2} \to 1; \quad \frac{e^{k_2 b} - e^{-k_2 b}}{2} \to 0.$$

Mai departe, să analizăm factorul lui $\sin(k_1 a)$, din relația (5.2.26), adică,

$$\frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1 k_2} \cdot \frac{e^{k_2 b} - e^{-k_2 b}}{2}.$$

Ținând cont de aproximațiile $\exp(k_2 b) \cong 1 + k_2 b$ şi $\exp(-k_2 b) \cong 1 - k_2 b$, rezultă că expresia de mai sus se poate scrie sub forma,

$$\frac{1-(k_1/k_2)^2}{2\cdot(k_1/k_2)}\cdot\frac{2k_2b}{2},$$

şi cum $(k_1/k_2)\to 1/\sqrt{V_0}$, rezultă că,

$$\frac{k_2^2-k_1^2}{2k_1k_2}\cdot\frac{e^{k_2b}-e^{-k_2b}}{2}\to\frac{k_2}{2k_1}\cdot\frac{2k_2b}{2}=\frac{(k_2b)^2}{2k_1b}\to\frac{P}{k_1a}\cdot$$

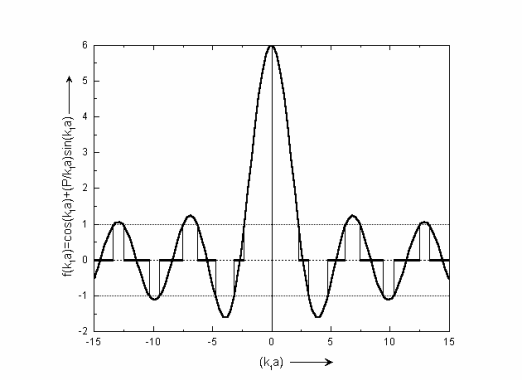


Fig.5.8. Reprezentarea grafică a funcției $f(k_1)$, pentru P=5, în funcție de (k_1a). Valorile permise ale energiei E sunt date de acele valori ale vectorului de undă $k_1=(2m_oE/\hbar^2)^{1/2}$ pentru care funcția $f(k_1a)$ are valori cuprinse între +1 şi –1. Aceste valori sunt marcate pe axa absciselor prin linii pline.

Astfel, după ridicarea nedeterminării, relația (5.2.26) va avea forma,

$$\cos(k_1a)+\frac{P}{k_1a}\cdot\sin(k_1a)=\cos(\varphi)\,. \qquad (5.2.28)$$

Soluția acestei ecuații transcedentale se poate găsi grafic, pentru orice valoare a lui φ . În acest scop, să notăm membrul stâng al relației (5.2.28) cu $f(k_1a)$ şi să construim graficul acestei funcții în raport cu (k_1a) . Forma funcției $f(k_1a)$ este reprezentată în figura 5.8. Cum $\cos\varphi$ variază între (+1) şi (-1), este evident că membrul stâng al ecuației (5.2.28) trebuie analizat numai în regiunea cuprinsă între cele două drepte orizontale paralele punctate din figura 5.8. Din punctele de

intersecție a acestor drepte cu graficul funcției $f(k_1a)$ găsim rădăcinile corespunzătoare ale ecuației (5.2.28). Se poate observa că ecuația (5.2.28) are soluții numai pentru anumite domenii de pe axa absciselor, care sunt marcate prin linii pline. Prin urmare, valorile permise ale vectorului de undă k_1 şi deci şi ale energiei (vezi formula (5.2.21) se pot afla numai în anumite intervale, care sunt separate între ele prin intervale interzise pentru vectorii de undă (sau energiile corespunzătoare). Prin urmare, o analiză cantitativă, relativ simplă, conduce la aceeaşi concluzie, ca în paragraful precedent, şi anume că spectrul energetic al electronilor în cristal constă din benzi energetice permise care sunt separate între ele prin benzi energetice interzise. Să ne oprim asupra unor consecințe care rezultă din modelul analizat.

- $P \to \infty$. În acest caz barierele de potențial nu sunt transparente $\left(\frac{1}{P} \to 0\right)$, iar electronii sunt strâns legați de atomii lor. În plus, funcția $f(k_1a)$ scade foarte rapid, ceea ce înseamnă că lărgimea benzilor energetice permise scade în timp ce lărgimea benzilor energetice interzise creşte. Acest caz se apropie mai mult de atomul liber deoarece, la limită, benzile energetice permise se transformă în nivele energetice discrete.

- $P \to 0$. Acum avem o situație opusă celei din cazul anterior. Într-adevăr, transparența barierelor acum este foarte mare $\left(\frac{1}{P} \to \infty\right)$ şi electronii sunt slab legați de atomii de la care provin. Pentru $P = 0$ ecuația (5.2.28) se transformă în $\cos(k_1a) = \cos\varphi$, iar benzile energetice interzise dispar. O astfel de situație se apropie foarte mult de cazul gazului de electroni liberi.

- În cazul când P are o valoare mare, dar nu tinde la infinit, avem o situație intermediară între legăturile tari şi legăturile slabe.

Modelul, analizat mai sus în legătură cu spectrul energetic al electronilor în cristal, este unul din cele mai simple. Am putea oricât de mult detalia forma energiei potențiale V(x), care descrie interacțiunea electronului cu rețeaua cristalină şi rezolva ecuația lui Schrödinger corespunzătoare. În urma unor astfel de operații vom constata că soluțiile ecuației Schrödinger diferă întrucâtva unele de altele în timp ce întotdeauna spectrul energetic al electronilor va fi caracterizat printr-o structură de benzi.

5.3. ECUAȚIA SCHRÖDINGER PENTRU SOLIDUL CRISTALIN.

Orice corp solid cristalin poate fi considerat ca un sistem cuantic unitar, constituit din particule uşoare (electronii) şi particule grele (nucleele). Dacă notăm coordonatele electronilor prin $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$,..., şi prin $\vec{R}_1$, $\vec{R}_2$,..., cele ale nucleelor, atunci starea staționară a unui astfel de sistem este descrisă de ecuația Schrödinger,

$$\hat{H}\psi = E\psi\,, \tag{5.3.1}$$

unde $\hat{H}$ este hamiltonianul cristalului, ψ este funcția de undă iar E este energia cristalului. Funcția de undă a cristalului va depinde de coordonatele tuturor particulelor care formează cristalul,

$$\psi = \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...;\vec{R}_1,\vec{R}_2,...) = \psi(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_i\})\,, \tag{5.3.2}$$

unde $\vec{r}_i$ reprezintă coordonatele generalizate ale electronilor, iar $\vec{R}_i$ sunt coordonatele nucleelor. Hamiltonianul cristalului este format din suma operatorilor pentru toate formele de energie:

- ***energia cinetică a electronilor***,

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 \right), \tag{5.3.3}$$

unde m este masa electronului în cristal, iar $\Delta_i = \nabla_i^{\,2}$ este operatorul lui Laplace pentru electronul i,

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\ ; \tag{5.3.4}$$

- ***energia cinetică a nucleelor***,

$$\hat{T}_Z = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 \right), \tag{5.3.5}$$

unde M_α este masa nucleului α, iar operatorul Laplace,

$$\Delta_\alpha = \nabla_\alpha^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2}\ ; \tag{5.3.6}$$

- ***energia de interacțiune a perechilor de electroni***,

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2}\cdot \sum_{i,j(i\neq j)} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} = \frac{1}{2}\cdot \sum_{i,j(i\neq j)} \hat{V}_{ij}\ . \tag{5.3.7}$$

- ***energia de interacțiune a nucleelor***,

$$\hat{V}_Z = \frac{1}{2}\cdot \sum_{\alpha,\beta(\alpha\neq\beta)} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta\right|} = \frac{1}{2}\cdot \sum_{\alpha,\beta(\alpha\neq\beta)} \hat{V}_{\alpha\beta}\,; \tag{5.3.8}$$

unde $Z_\alpha e$ şi $Z_\beta e$ reprezintă sarcinile nucleelor α şi respectiv, β ;

- ***energiile tuturor electronilor şi nucleelor într-un câmp aplicat din exterior***,

$$\hat{V} = \hat{V}(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_i\})\,; \tag{5.3.9}$$

- ***energia de interacțiune a nucleelor cu electronii***,

$$\hat{V}_{eZ} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha\right|} = -\sum_{i,\alpha} \hat{V}_{i\alpha}\,. \tag{5.3.10}$$

Prin urmare, ecuația Schrödinger staționară, pentru un cristal, va avea forma,

$$\hat{H}\psi = E\psi\,, \tag{5.3.11}$$

unde hamiltonianul global al cristalului are forma,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_Z + \hat{V}_e + \hat{V}_Z + \hat{V}_{eZ} + \hat{V}\,. \tag{5.3.12}$$

Ecuația Schrödinger (5.3.11) conține 3(Z+1)N variabile, unde N reprezintă numărul atomilor din cristal iar Z este numărul de sarcină al fiecărui atom. În acest caz noi am presupus că toți atomii care formează cristalul sunt identici. Cum într-un cm^3 de cristal se găsesc aproximativ $5\cdot 10^{22}$ atomi şi presupunând Z=15 rezultă că numărul total al variabilelor ar fi egal cu $4{,}8\cdot 10^{24}$. De aici rezultă că este mai mult decât evident că nu are sens să căutăm soluția generală a unei astfel de ecuații. Dificultatea unei astfel de probleme constă nu numai în tehnica de calcul ci şi în faptul că mecanica cuantică nu dispune de nici-o metodă eficientă de rezolvare a unor probleme pentru sistemele de mai multe particule.

Pentru a rezolva ecuația Schrödinger în cazul unui sistem de particule care interacționează este necesar să reducem acest sistem de particule la un sistem de particule independente. În acest caz ecuația (5.3.11) se poate descompune într-un sistem de ecuații în care fiecare ecuație descrie numai mişcarea unei singure particule. Astfel, dacă hamiltonianul unui sistem de particule ar putea fi transformat într-o sumă de hamiltoniene, conform relației,

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k\,, \tag{5.3.13}$$

unde $\hat{H}_k$ depinde numai de coordonatele particulei k, adică,

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 + \hat{V}_k(\vec{r}_k), \tag{5.3.14}$$

atunci ecuația Schrödinger ar putea fi rezolvată după următoarea schemă. Funcția de undă a sistemului de particule se reprezintă sub forma unui produs de funcții de undă, care corespund fiecărei particule din sistem, iar energia totală a sistemului se obține prin sumarea energiilor tuturor particulelor, adică,

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...) = \psi_1(\vec{r}_1)\cdot\psi_2(\vec{r}_2)\cdot\psi_3(\vec{r}_3)..., \tag{5.3.15}$$

şi

$$E = \sum_k E_k\ , \tag{5.3.16}$$

unde mărimile E_k şi ψ_k sunt legate prin relații de forma,

$$\hat{H}_k\psi_k = E_k\psi_k(\vec{r}_k)\ . \tag{5.3.17}$$

Pentru a demonstra acest lucru este suficient să introducem funcția (5.3.15) în ecuația Schrödinger pentru un sistem de particule (5.3.11). Să remarcăm, deocamdată, faptul că nu putem trece aşa de uşor de la ecuația (5.3.1), pentru un sistem de particule în interacțiune, la ecuațiile (5.3.17), pentru un sistem de particule independente şi că pentru aceasta sunt necesare o serie de ipoteze rezonabile, iar (5.3.15) nu reprezintă decât o soluție aproximativă a ecuației staționare a lui Schrödinger pentru un sistem de particule. În continuare vom presupune că asupra sistemului de particule, care formează solidul cristalin, nu acționează un câmp extern şi deci,

$$\hat{V} = \hat{V}(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_i\}) = 0. \tag{5.3.18}$$

Înainte de a analiza unele metode utilizate pentru a simplifica ecuația Schrödinger remarcăm faptul că expresia care dă energia sistemului de particule ce formează cristalul se poate scrie sub forma,

$$E = \int \psi^*(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha\})\hat{H}\psi(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha\})d\tau\ , \tag{5.3.19}$$

unde integrarea se face după coordonatele tuturor particulelor,

$$d\tau = dx_1dy_1dz_1...dX_1dY_1dZ_1... = d\tau_e d\tau_Z\ . \tag{5.3.20}$$

Dacă am cunoaşte funcția de undă $\psi = \psi(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_i\})$, atunci am putea descrie comportarea fiecărei particule din sistem iar din studiul stărilor care corespund energiei minime a cristalului am putea calcula teoretic structuri concrete de cristale cât şi posibilitatea realizării unor modificări alotrope sau polimorfe. În continuare vom analiza principalele metode pentru a simplifica ecuația lui Schrödinger pentru solidul cristalin.

5.4. APROXIMAȚIA ADIABATICĂ.

Această aproximație are la bază faptul că mişcarea particulelor uşoare (electronii) este diferită de cea a particulelor grele (nucleele atomilor). Mişcarea electronilor este mult mai rapidă decât a nucleelor şi, datorită faptului că electronii sunt foarte uşori în comparație cu nucleele, poziția lor instantanee nu poate afecta pozițiile nucleelor. Numai mişcarea mediată în timp a unui ansamblu de electroni ar putea, într-o oarecare măsură, afecta pozițiile nucleelor. Situația este similară cu cea care are loc într-un atom cu mai mulți electroni când nucleul, datorită inerției mari pe care o are, nu poate reacționa la mişcarea unuia din electroni. În acelaşi timp, datorită mişcării lente a nucleelor acestea vor antrena, în mişcarea lor, întregul ansamblu de electroni, ceea ce face ca atomii să-şi păstreze identitatea lor. O situație similară o putem găsi şi în cazul nucleelor şi electronilor dintr-un solid cristalin.

Din cele arătate mai sus rezultă că, într-o primă aproximație, am putea presupune că nucleele atomilor din nodurile rețelei cristaline sunt fixe, adică,

$$\vec{R}_\alpha = \vec{R}_\alpha^0 \,. \tag{5.4.1}$$

În cadrul acestei ipoteze se simplifică foarte mult ecuația Schrödinger deoarece energia cinetică a nucleelor este egală cu zero, iar energia lor de interacțiune devine o constantă, care poate fi considerată ca fiind egală cu zero. Astfel, dacă ținem cont că $\hat{T}_Z = 0$ şi $\hat{V}_Z = 0$, atunci vom putea defini un nou hamiltonian numai pentru electroni,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{eZ}. \tag{5.4.2}$$

Dacă ψ_e este funcția de undă a electronilor, atunci ea ar trebui să depindă numai de coordonatele electronilor $\{\vec{r}_i\}$ şi de coordonatele nucleelor fixe $\{\vec{R}_\alpha^0\}$. Condiția de normare a funcției ψ_e va avea forma,

$$\int \psi_e{}^*(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha^0\})\psi_e(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha^0\})d\tau_e = 1,$$

iar ecuația Schrödinger va fi $\hat{H}_e\psi_e = E_e\psi_e$ sau,

$$\left[\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_\alpha^0\right|}\right]\psi_e = E_e\psi_e\,. \tag{5.4.4}$$

În această ecuație coordonatele $\{\vec{R}_\alpha^0\}$ nu mai intră ca variabile ale unei ecuații diferențiale ci ca parametri care vor afecta funcția de undă ψ_e şi vor determina, în ultimă instanță, energia

electronilor,

$$E_e = \int \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e d\tau_e = E_e(\{\vec{R}_\alpha^0\}) . \tag{5.4.5}$$

Datorită faptului că am considerat că energia de interacțiune a nucleelor este egală cu zero, energia E_e din relația (5.4.5) reprezintă energia electronilor care se mişcă în câmpul creat de nucleele fixe. Ipoteza că nucleele sunt fixe este destul de departe de situația reală şi atunci ar fi de preferat să se țină cont de mişcarea nucleelor prin introducerea unei funcții $\varphi_Z(\{\vec{R}_\alpha\})$, care să depindă numai de pozițiile nucleelor. În acest scop vom considera operatorul,

$$\hat{H}_Z = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) + \hat{E}_e(\{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{V}_Z , \tag{5.4.6}$$

care reprezintă partea nucleară a hamiltonianului unui cristal. Astfel noi putem reprezenta acum hamiltonianul unui cristal cu ajutorul operatorilor $\hat{H}_e$ şi $\hat{H}_Z$,

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_Z - \hat{E}_e , \tag{5.4.7}$$

iar funcția de undă a cristalului se poate scrie ca produsul dintre ψ_e şi φ_Z, adică $\psi = \psi_e(\{\vec{r}_i\})\varphi_Z(\{\vec{R}_\alpha\})$. Introducând această funcție în ecuația Schrödinger (5.3.1) obținem,

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_e + \hat{H}_Z - \hat{E}_e)\psi_e\varphi_Z = \varphi_Z\hat{H}_e\psi_e + \hat{H}_Z\psi_e\varphi_Z - \hat{E}_e\psi_e\varphi_Z , \tag{5.4.8}$$

şi, ținând cont de ecuația (5.4.4) sub forma $\hat{H}_e\psi_e = E_e\psi_e$, rezultă,

$$\hat{H}\psi = \hat{H}_Z\psi_e\varphi_Z = E\psi_e\varphi_Z = E\psi . \tag{5.4.9}$$

Cum ψ_e depinde de coordonatele nucleelor, operatorul $\hat{H}_Z$ va acționa asupra funcției ψ_e. Să evaluăm mai întâi expresia $\nabla_\alpha^2\psi_e\varphi_Z$,

$$\nabla_\alpha^2\varphi_Z\psi_e = \nabla_\alpha(\psi_e\nabla_\alpha\varphi_Z + \varphi_Z\nabla_\alpha\psi_e) = \psi_e\nabla_\alpha^2\varphi_Z + \varphi_Z\nabla_\alpha^2\psi_e + 2(\nabla_\alpha\varphi_Z \cdot \nabla_\alpha\psi_e) .$$

Dacă utilizăm această identitate atunci (5.4.9) se poate scrie sub forma,

$$\begin{aligned} \hat{H}_Z\psi_e\varphi_Z = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \right) \left[\psi_e\nabla_\alpha^2\varphi_Z + \varphi_Z\nabla_\alpha^2\psi_e + 2(\nabla_\alpha\varphi_Z \cdot \nabla_\alpha\psi_e) \right] + \\ + \hat{V}_Z\psi_e\varphi_Z + \hat{E}_e\psi_e\varphi_Z = E\psi_e\varphi_Z . \end{aligned} \tag{5.4.10}$$

Dacă înmulțim la stânga această relație cu Ψ^* şi integrăm în raport cu coordonatele electronilor, obținem relația,

$$\sum_{\alpha}\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\right)\left[\nabla_\alpha^2\varphi_Z+\varphi_Z\int\psi_e^*\nabla_\alpha^2\psi_e d\tau_e+2(\nabla_\alpha\varphi_Z\cdot\int\psi_e^*\nabla_\alpha\psi_e d\tau_e)\right]+ \\ +\hat{V}_Z\varphi_Z+\hat{E}_e\varphi_Z=E\varphi_Z. \tag{5.4.11}$$

În deducerea acestei relații am ținut cont de faptul că,

$$\int\psi_e^*\psi_e d\tau_e=1. \tag{5.4.12}$$

Din relația (5.4.6) rezultă imediat,

$$\hat{H}_Z\varphi_Z=E_e\varphi_Z+V_Z\varphi_Z+\sum_{\alpha}\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2\varphi_Z\right). \tag{5.4.13}$$

şi, comparând (5.4.11) cu (5.4.13), rezultă,

$$\hat{H}_Z\varphi_Z=E\varphi_Z+\sum_{\alpha}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}[\varphi_Z\int\psi_e^*\nabla_\alpha^2\psi_e d\tau_e+2(\nabla_\alpha\varphi_Z\cdot\int\psi_e^*\nabla_\alpha\psi_e d\tau_e)]. \tag{5.4.14}$$

Dacă multiplicăm această relație la stânga cu φ_Z^* şi integrăm după coordonatele nucleelor obținem,

$$\int\varphi_Z^*\hat{H}_Z\varphi_Z d\tau_Z= \\ =E+\sum_{\alpha}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\left[\int\psi_e^*\nabla_\alpha^2\psi_e d\tau_e+2\int\varphi_Z^*\nabla_\alpha\varphi_Z d\tau_Z\cdot\int\psi_e^*\nabla_\alpha\psi_e d\tau_e\right] \tag{5.4.15}$$

Termenii din membrul drept ai acestei relații nu pot fi estimați atâta timp cât nu se cunoaşte relația funcțională dintre ψ_e şi coordonatele $\vec{r}_i$ şi $\vec{R}_\alpha$. Dacă din expresia hamiltonianului pentru electroni, $\hat{H}_e$, se neglijează termenul care descrie interacțiunea electron-electron atunci $\hat{H}_Z$ se reduce la un hamiltonian pentru un sistem de particule care nu interacționează şi a cărui funcție de undă se poate scrie ca o combinație de funcții atomice, care depind numai de diferența $\left|\vec{r}_i-\vec{R}_\alpha\right|$. În aceste condiții putem scrie relația,

$$\nabla_\alpha^n\psi_e=(-1)^n\nabla_i^n\psi_e. \tag{5.4.16}$$

Utilizând această relație, prima sumă din membrul drept al relației (5.4.15) se poate scrie astfel,

$$\sum_{\alpha}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\int\psi_e^*\nabla_\alpha^2\psi_e d\tau_e=\sum_{i,\alpha}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\int\psi_e^*\nabla_i^2\psi_e d\tau_e=$$
$$=-\sum_{i,\alpha}\frac{m}{M_\alpha}\cdot\int\psi_e^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)\psi_e d\tau_e=-\sum_{i,\alpha}\frac{m}{M_\alpha}\langle T_i\rangle, \tag{5.4.17}$$

unde $\langle T_i\rangle$ reprezintă energia cinetică medie a unui electron. Cum cei N atomi din cristal sunt identici $(M_\alpha=M)$ şi fiecare atom are Z electroni rezultă că expresia (5.4.17) se poate scrie sub forma,

$$\sum_{\alpha}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\int\psi_e^*\nabla_\alpha^2\psi_e d\tau_e=-ZN\cdot\frac{m}{M}\cdot\langle T_i\rangle. \tag{5.4.18}$$

Acest termen, care intră în (5.4.15), este mult mai mic decât E şi se poate neglija. Remarcăm faptul că eroarea care se face în acest caz este foarte mică, de ordinul raportului dintre masa electronului şi masa nucleului (de exemplu, în cazul Ge, avem $\frac{m}{M}\cong 10^{-5}$). Pentru a evalua suma a doua din membrul drept al relației (5.4.15), putem scrie,

$$\frac{\hbar^2}{M}\cdot\left(\int\varphi_Z^*\nabla_\alpha\varphi_Z d\tau_Z\cdot\int\psi_e^*\nabla_\alpha\psi_e d\tau_e\right)=-\frac{1}{M}\cdot\left(\langle p_e\rangle\cdot\langle p_Z\rangle\right). \tag{5.4.19}$$

În condiții de echilibru termodinamic, când statistica clasică este satisfăcută, avem,

$$\left\langle\frac{\vec{p}_e^{\,2}}{2m}\right\rangle=\left\langle\frac{\vec{p}_Z^{\,2}}{2M}\right\rangle,$$

şi,

$$\langle p_e\rangle^2=\frac{8}{3\pi}\cdot\langle p_e^2\rangle;\qquad\langle p_Z\rangle^2=\frac{8}{3\pi}\cdot\langle p_Z^2\rangle,$$

de unde rezultă,

$$\langle p_e\rangle=\sqrt{\frac{m}{M}}\cdot\langle p_Z\rangle\ .$$

Astfel putem scrie,

$$\frac{1}{M}\cdot\langle p_e\rangle\cdot\langle p_Z\rangle\cong\sqrt{m/M}\cdot E.$$

Din această relație rezultă că şi a doua sumă din membrul drept al relației (5.4.15) se poate neglija în comparație cu E. Eroarea care se face în acest caz este de ordinul lui $\sqrt{m/M}$ (de exemplu, în cazul Ge această eroare este de ordinul $\sqrt{m/M} \cong 0{,}3\%$). Prin urmare, noi am putea determina energia unui cristal, cu o bună aproximație, numai prin rezolvarea ecuației,

$$\hat{H}_Z \varphi_Z = E_Z \varphi_Z = E \varphi_Z . \tag{5.4.20}$$

Asta înseamnă că energia totală a unui cristal este practic egală cu valoarea proprie a hamiltonianului care descrie mişcarea nucleelor din cristal. Aproximația adiabatică, elaborată de Born şi Oppenheimer, şi aplicată la un cristal descris de hamiltonianul (5.3.12) permite determinarea energiei cristalului, cu o bună aproximație, dacă se presupune că funcția de undă are forma,

$$\psi(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha\}) = \varphi_Z(\{\vec{R}_\alpha\}) \cdot \psi_e(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}^0_\alpha\}) , \tag{5.4.21}$$

unde funcțiile ψ_e şi φ_Z se obțin prin rezolvarea ecuațiilor,

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e , \tag{5.4.22}$$

$$\hat{H}_Z \varphi_Z = E_Z \varphi_Z = E \varphi_Z . \tag{5.4.23}$$

Astfel, aproximația adiabatică impune ca funcția de undă a electronilor să fie determinată de poziția instantanee a nucleelor în timp ce funcția de undă a nucleelor este determinată de câmpul mediu creat de electroni.

5.5. APROXIMAȚIA UNIELECTRONICĂ .

Din simplificările ce decurg din aproximația adiabatică rezultă că funcția de undă a electronilor trebuie să satisfacă ecuația,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e , \tag{5.5.1}$$

sau, mai pe larg,

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} V_{ij} + \sum_{i,\alpha} V_{i\alpha} \right] \psi_e = E_e \psi_e , \tag{5.5.2}$$

unde,

$$V_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \qquad \text{şi} \qquad V_{i\alpha} = -\frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left| \vec{r}_i - \vec{R}^0_\alpha \right|} .$$

Chiar şi sub această formă ecuația pentru funcția de undă a electronilor nu se poate rezolva şi în acest scop sunt necesare noi ipoteze simplificatoare. Dacă am presupune că electronii nu interacționează între ei $(V_{ij} = 0)$, atunci s-ar putea descompune ecuația (5.5.2) într-un sistem de ecuații. Prin urmare, ar trebui găsit un procedeu prin care să se țină cont de interacțiunile dintre electroni şi care să permită în acelaşi timp înlocuirea sistemului de electroni în interacțiune cu un sistem de electroni independenți. Un astfel de procedeu se poate realiza prin introducerea noțiunii de ***câmp selfconsistent***.

În acest scop să considerăm un electron oarecare, i, asupra căruia acționează câmpurile tuturor nucleelor cât şi câmpurile create de toți ceilalți electroni. Să notăm cu $\Omega_i(\vec{r}_i)$ energia potențială a electronului i în câmpul creat de toți ceilalți electroni. Este evident faptul că această energie nu va depinde decât de coordonatele $\vec{r}_i$ ale electronilor, adică,

$$\Omega = \Omega_i(\vec{r}_i).$$

Energia de interacțiune a tuturor perechilor de electroni din cristal va fi dată de suma energiilor $\Omega_i(\vec{r}_i)$ pentru fiecare electron, adică putem scrie,

$$\frac{1}{2}\cdot\sum_{i,j\,(i\neq j)}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|} \;\Rightarrow\; \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i). \qquad (5.5.3)$$

Energia potențială $\Omega_i(\vec{r}_i)$, pentru electronul i, depinde nu numai de mişcarea celorlalți electroni ci şi de mişcarea lui proprie deoarece el însuşi poate influența mişcarea celorlalți electroni. Altfel spus, câmpul $\Omega_i(\vec{r}_i)$, nu numai că determină mişcarea electronului i, dar chiar el este influențat de câmpul creat de acest electron. De aici rezultă şi denumirea de ***câmp selfconsistent***. Acest câmp ar putea fi determinat prin metoda aproximațiilor succesive. Înainte de a analiza câteva exemple concrete să reamintim avantajele care rezultă în urma introducerii noțiunii de câmp selfconsistent. În ipoteza că acest câmp a fost deja determinat noi putem scrie hamiltonianul electronilor sub forma,

$$\hat{H} = \sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)+\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}V_{ij}+\sum_{i,\alpha}V_{i\alpha} = \sum_i\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+\Omega_i(\vec{r}_i)+\sum_\alpha V_{i\alpha}\right\} = \sum_i \hat{H}_i, \qquad (5.5.4)$$

de unde rezultă că hamiltonianul care corespunde electronului i va avea forma,

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+\Omega_i(\vec{r}_i)+V_i(\vec{r}_i), \qquad (5.5.5)$$

unde $\Omega_i(\vec{r}_i)$ reprezintă energia potențială a electronului i sub acțiunea câmpurilor produse de toți ceilalți electroni, iar

$$V_i(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha} V_{i\alpha} ,$$

este energia potențială a aceluiaşi electron în câmpul creat de toate nucleele din cristal. Cum în hamiltonianul (5.5.5) nu apar termeni care să implice o energie de interacțiune a electronilor rezultă că funcția de undă a sistemului de electroni se poate scrie ca un produs al funcțiilor de undă pentru fiecare electron, adică

$$\psi_e(\{\vec{r}_i\}) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i), \tag{5.5.6}$$

iar energia acestui sistem de electroni este egală cu suma energiilor tuturor electronilor,

$$E_e = \sum_i E_i , \tag{5.5.7}$$

unde $\psi_i(\vec{r}_i)$ şi E_i se obțin din rezolvarea ecuațiilor,

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i . \tag{5.5.8}$$

Din cele arătate mai sus rezultă că prin introducerea noțiunii de câmp selfconsistent s-a putut trece de la problema unui sistem de electroni în interacțiune la problema unui singur electron. De aici rezultă şi denumirea de ***aproximație unielectronică***. În scopul de a găsi forma în care se poate exprima $\Omega_i(\vec{r}_i)$ vom scrie ecuația Schrödinger, pentru electronii din cristal, în două forme echivalente,

$$\hat{H}_e \psi_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_e + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} V_{ij} \psi_e + \sum_i V_i(\vec{r}_i) \psi_e = E_e \psi_e ; \tag{5.5.9}$$

$$\hat{H}_e \psi_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_e + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_e + \sum_i V_i(\vec{r}_i) \psi_e = E_e \psi_e , \tag{5.5.10}$$

unde,

$$V_i(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha} V_{i\alpha} .$$

Comparând cele două ecuații rezultă că ele coincid dacă,

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j(j \neq i)} V_{ij} . \tag{5.5.11}$$

Ținând cont de faptul că operatorul $\Omega_i(\vec{r}_i)$ nu depinde decât de coordonatele electronului i în timp ce

V_{ij} depinde de coordonatele tuturor electronilor, rezultă că relațiile (5.5.11) şi (5.5.3) sunt lipsite de sens deoarece ecuațiile (5.5.9) şi (5.5.10) trebuie să fie identice, iar acest lucru nu se poate realiza numai prin egalarea unor termeni. Pentru a determina operatorul $\Omega_i(\vec{r}_i)$ înmulțim la stânga ambii membri din ecuațiile (5.5.9) şi (5.5.10) cu ψ_e^* şi integrăm în raport cu coordonatele tuturor electronilor, iar apoi scădem a doua ecuație din prima şi obținem,

$$\frac{1}{2}\cdot\int\psi_e^*\sum_{i,j(i\neq j)}V_{i,j}\psi_e d\tau_e-\int\psi_e^*\sum_i\Omega_i(\vec{r}_i)\psi_e d\tau_i=0, \tag{5.5.12}$$

sau,

$$\sum_i\int\psi_e^*\Omega_i(\vec{r}_i)\psi_e d\tau_e=\sum_i\int\psi_e^*\left\{\frac{1}{2}\cdot\sum_{j(j\neq i)}V_{ij}\right\}\psi_e d\tau_e. \tag{5.5.13}$$

Cum introducerea mărimii $\Omega_i(\vec{r}_i)$ reduce problema unui sistem de electroni la o problemă unielectronică rezultă că,

$$\psi_e(\{\vec{r}_i\})=\prod_i\psi_i(\vec{r}_i),$$

şi, ținând cont de faptul că $d\tau_e=d\tau_1\cdot d\tau_2\cdots$, rezultă că putem transcrie ecuația (5.5.13) sub forma,

$$\sum_i\int\psi_1^*(\vec{r}_1)\cdots\Omega_i(\vec{r}_i)\psi_1(\vec{r}_1)\cdots d\tau_1 d\tau_2\cdots=\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}\int\psi_1^*(\vec{r}_1)\cdots V_{ij}(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|)\psi_1(\vec{r}_1)\cdots d\tau_1 d\tau_2\cdots,$$

sau,

$$\begin{aligned}&\sum_i\int\psi_i^*(\vec{r}_i)\Omega_i(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_i)d\tau_i=\\&=\sum_i\int\psi_i^*(\vec{r}_i)\left[\frac{1}{2}\sum_{j(j\neq i)}\int\psi_j^*(\vec{r}_j)V_{ij}(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|)\psi_j(\vec{r}_j)d\tau_j\right]\psi_i(\vec{r}_i)d\tau_i\cdot\end{aligned} \tag{5.5.14}$$

Din această relație rezultă imediat că,

$$\Omega_i(\vec{r}_i)=\frac{1}{2}\cdot\sum_{j(j\neq i)}\int|\psi_j(\vec{r}_j)|^2\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}d\tau_j. \tag{5.5.15}$$

Semnificația fizică a acestei expresii constă în faptul că $e|\psi_j(\vec{r}_j)|^2$ reprezintă densitatea de sarcină

electronică în punctul de coordonate $\vec{r}_j$, iar produsul $e\left|\psi_j(\vec{r}_j)\right|^2 d\tau_j$ reprezintă sarcina electrică din volumul elementar $d\tau_j$ care determină potențialul din punctul $\vec{r}_i$. Prin integrarea în raport cu toate coordonatele electronului j vom obține energia de interacțiune a electronului i cu electronul j (presupus a fi difuz în spațiu). Dacă acum introducem (5.5.15) în ecuația (5.5.8), atunci obținem o ecuație din care putem determina funcțiile $\psi_i(\vec{r}_i)$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi_i(\vec{r}_i)+\left[\frac{1}{2}\cdot\sum_{j(j\neq i)}\int\left|\psi_j(\vec{r}_j)\right|^2\cdot\frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}+V_i(\vec{r}_i)\right]\psi_i(\vec{r}_i)=E_i\psi_i(\vec{r}_i). \quad (5.5.16)$$

Observăm că, pentru a calcula pe $\Omega_i(\vec{r}_i)$, noi trebuie să cunoaştem toate funcțiile $\psi_j(\vec{r}_j)$ ori pentru aceasta trebuie să rezolvăm o ecuație de forma (5.5.16). Ecuația (5.5.16) este cunoscută sub denumirea de ***ecuația Hartree*** şi este o ecuație integro-diferențială a cărei soluție nu se poate găsi decât prin metoda aproximațiilor succesive. Dacă sunt cunoscute în aproximația de ordin zero funcțiile $\psi_j^0(\vec{r}_j)$, atunci se pot calcula valorile $\Omega_i^0(\vec{r}_i)$. Valorile astfel găsite pentru $\Omega_i^0(\vec{r}_i)$ se introduc în ecuația (5.5.16) şi se calculează în aproximația de ordinul întâi funcțiile $\psi_j^1(\vec{r}_j)$ iar cu ajutorul lor şi ținând cont de relația (5.5.15) se calculează valorile $\Omega_i^1(\vec{r}_i)$. Acest proces se continuă până în momentul când aproximația de ordin (n+1) nu diferă de aproximația de ordin n decât cu o valoare mai mică decât o precizie fixată dinainte. O dificultate importantă a ecuației lui Hartree constă în faptul că ea nu ține cont de principiul lui Pauli. Conform principiului lui Pauli funcția de undă a electronilor trebuie să fie antisimetrică în raport cu toate permutările a doi electroni dacă se ține cont atât de coordonatele lor cât şi de proiecțiile spinilor lor. Produsul de forma $\prod_i \psi_i(\vec{r}_i)$ nu poate satisface o astfel de condiție. O astfel de proprietate este satisfăcută dacă se alege o combinație a funcțiilor de undă sub forma unui determinant de tip Slater,

$$\psi_e(\{\vec{q}_i\})=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(\vec{q}_1) & \psi_2(\vec{q}_2) & \cdots\\ \psi_2(\vec{q}_1) & \psi_2(\vec{q}_2) & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots\end{vmatrix}, \quad (5.5.17)$$

unde N este numărul electronilor, iar $\vec{q}_i$ reprezintă o combinație de patru variabile x_i, y_i, z_i, s_{zi}. Funcția de undă trebuie să satisfacă condițiile,

$$\psi_e(\ldots\vec{q}_i\ldots\vec{q}_k\ldots)=-\psi_e(\ldots\vec{q}_k\ldots\vec{q}_i\ldots),$$
$$\int\psi_e^*\psi_e d\vec{q}_e=1. \quad (5.5.18)$$

Dacă utilizăm determinantul Slater pentru a exprima funcția de undă ψ_e, atunci energia electronului

i se poate calcula cu ajutorul relației,

$$E_i = \int \psi_e^*(\{\vec{q}_i\})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i)\right]\psi_e(\{\vec{q}_i\})d\vec{q}_e + \\ + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{2}\sum_{j(j\neq i)}\int \psi_e^*(\{\vec{q}_i\})\cdot\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}\cdot\psi_e(\{\vec{q}_i\})d\vec{q}_e, \tag{5.5.19}$$

unde $d\vec{q}_e$ reprezintă volumul elementar din spațiul configurațional al sistemului de electroni care conține variabilele de spin. Astfel, integrarea în raport cu $d\vec{q}_e$ constă din integrarea în raport cu coordonatele spațiale şi sumarea în raport cu variabilele de spin ale tuturor electronilor. Să observăm faptul că prima integrală din ecuația (5.5.19) este identică cu cea care rezultă din ecuația lui Hartree în timp ce a doua integrală conține ***integralele de schimb***. Într-adevăr, să remarcăm faptul că putem scrie,

$$\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\sum_{j(j\neq i)}\int \psi_e^*(\{\vec{q}_i\})\cdot\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}\cdot\psi_e(\{\vec{q}_i\})d\vec{q}_e = \\ = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 N!}\cdot\sum_i\sum_{k,l}(-1)^{k+l}\cdot\int \psi_k^*(\vec{q}_i)\psi_l^*(\vec{q}_j)\cdot\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}\cdot\psi_k(\vec{q}_i)\psi_l(\vec{q}_j)dq_i dq_j. \tag{5.5.20}$$

În cazul când k=l, noi regăsim energia de interacțiune electrostatică, iar dacă $k\neq l$, atunci obținem energia de schimb. Să remarcăm faptul că nici în cazul acestei metode, cunoscută sub numele de ***metoda Hartree-Fock*** noi nu putem rezolva ecuația lui Schrödinger pentru un cristal.

5.6. CÂMPUL PERIODIC AL REȚELEI CRISTALINE ŞI FUNCȚIILE DE UNDĂ BLOCH.

Aşa cum rezultă din paragraful precedent, ecuația unielectronică a lui Schrödinger se poate scrie sub forma,

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \tag{5.6.1}$$

unde,

$$U(\vec{r}) = U_i(\vec{r}_i) = \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i), \tag{5.6.2}$$

reprezintă energia potențială de interacțiune a electronului atât cu câmpul rețelei cristaline cât şi cu ceilalți electroni. De aici rezultă că $U(\vec{r})$ va depinde de proprietățile rețelei cristaline. Mărimea $E = E_i$ din (5.6.1) reprezintă energia electronului în rețeaua cristalină. Una din proprietățile remarcabile ale rețelei cristaline constă în proprietatea de periodicitate. Această proprietate constă

în faptul că prin deplasarea în interiorul rețelei din punctul $\vec{r}$, cu un vector de translație,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3,$$

în punctul $\vec{r} + \vec{r}_n$, vom regăsi aceleaşi proprietăți fizice. Cele două puncte $\vec{r}$ şi $\vec{r}_n + \vec{r}$, sunt absolut identice în ce priveşte câmpul cristalin şi acțiunea lui asupra electronului. În relația de mai sus $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ sunt vectorii fundamentali ai rețelei cristaline, iar n_1, n_2 şi n_3 sunt nişte numere întregi. De aici rezultă că energia potențială de interacțiune a electronului în câmpul cristalin trebuie să fie o funcție periodică, adică,

$$U(\vec{r} + \vec{r}_n) = U(\vec{r}).$$

Dacă definim prin $\hat{T}(\vec{n})$ operatorul de translație care deplasează spațiul considerat cu un vector $\vec{r}_n$ în aşa fel încât coordonatele oricărui punct $\vec{r}$ se modifică cu cantitatea $\vec{r}_n$, atunci putem scrie,

$$\hat{T}(\vec{n})f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{r}_n), \tag{5.6.3}$$

unde $f(\vec{r})$ este o funcție oarecare de coordonate. Dacă descompunem în serie Taylor funcția $f(\vec{r} + \vec{r}_n)$, în vecinătatea punctului $\vec{r}_n$, obținem,

$$\begin{aligned} f(\vec{r} + \vec{r}_n) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \cdot \frac{d^m f(\vec{r})}{d\vec{r}^m} \cdot \vec{r}_n^{\,m} = \\ &= \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \cdot \vec{r}_n^{\,m} \nabla^m \right) f(\vec{r}) = e^{(\vec{r}_n \cdot \nabla)} \cdot f(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{n}) f(\vec{r}), \end{aligned} \tag{5.6.4}$$

unde operatorul,

$$\nabla = \frac{d}{d\vec{r}}.$$

Din relația (5.6.4) rezultă că operatorul de translație este de forma,

$$\hat{T}(\vec{n}) = e^{(\vec{r}_n \cdot \nabla)}. \tag{5.6.5}$$

Dacă aplicăm acest operator funcției periodice $U(\vec{r})$ rezultă că,

$$\hat{T}(\vec{n})U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{r}_n) = U(\vec{r}). \tag{5.6.6}$$

Prin urmare, orice funcție periodică este o funcție proprie a operatorului de translație care are ca valoare proprie unitatea. Dacă aplicăm acum operatorul de translație unui produs dintre energia

potențială $U(\vec{r})$ (care este un operator scalar) şi o funcție de undă arbitrară, putem scrie că,

$$\begin{aligned}\hat{T}(\vec{n})\hat{U}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{n})(U(\vec{r})\psi(\vec{r})) = U(\vec{r}+\vec{r}_n)\cdot\psi(\vec{r}+\vec{r}_n) = \\ = U(\vec{r})\psi(\vec{r}+\vec{r}_n) = \hat{U}(\vec{r})\hat{T}(\vec{n})\psi(\vec{r}),\end{aligned} \tag{5.6.7}$$

şi deci,

$$\hat{T}(\vec{n})\hat{U}(\vec{r}) = \hat{U}(\vec{r})\hat{T}(\vec{r}), \tag{5.6.8}$$

ceea ce înseamnă că operatorul de translație comută cu operatorul energiei potențiale. La fel se poate arăta că operatorul energiei cinetice comută cu operatorul de translație. Ținând cont de faptul că operatorul energiei cinetice are forma,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

rezultă că,

$$\hat{T}\hat{T}(\vec{n}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\cdot(\vec{r}_n^{\,k}\cdot\nabla^k) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\frac{1}{k!}\vec{r}_n^{\,k}\nabla^k\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right) = \hat{T}(\vec{n})\hat{T}. \tag{5.6.9}$$

Din relațiile (5.6.7) şi (5.6.8) rezultă imediat că hamiltonianul comută cu operatorul de translație, adică,

$$\hat{H}\hat{T}(\vec{n}) - \hat{T}(\vec{n})\hat{H} = 0,$$

şi deci operatorul $\hat{T}(\vec{n})$ este o mărime care se conservă în timp,

$$\frac{d\hat{T}(\vec{n})}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{T}(\vec{n})\hat{H} - \hat{H}\hat{T}(\vec{n})] \equiv [\hat{H}, \hat{T}(\vec{n})] = 0\ . \tag{5.6.10}$$

Din această relație rezultă că operatorii $\hat{T}(\vec{n})$ şi $\hat{H}$ au acelaşi sistem de funcții proprii. Să considerăm acum operatorul invers $\hat{T}(\vec{n})^{-1}$ al operatorului de translație $\hat{T}(\vec{n})$. Produsul dintre operatorul direct şi operatorul invers lasă spațiul neschimbat, adică se realizează o operație unitară, definită prin operatorul $\hat{I}$,

$$\hat{T}(\vec{n})\hat{T}(\vec{n})^{-1} \equiv \hat{T}(\vec{n})^{-1}\hat{T}(\vec{n}) \equiv \hat{I}; \hat{I}f(\vec{r}) = f(\vec{r}). \tag{5.6.11}$$

Din definiția operatorului $\hat{T}(\vec{n})$ rezultă că operatorul $\hat{T}(\vec{n})^{-1}$ realizează o translație a spațiului cu vectorul $(-\vec{r}_n)$, adică,

$$\hat{T}(\vec{n})^{-1} = [e^{(\vec{r}_n \cdot \nabla)}]^{-1} = e^{(-\vec{r}_n \cdot \nabla)} = \hat{T}(-\vec{n}). \tag{5.6.12}$$

Dacă operatorul de translație este aplicat de s ori asupra unei funcții periodice, atunci se obține o deplasare a spațiului cu vectorul $s \cdot \vec{r}_n$ şi deci,

$$\hat{T}(\vec{n})^s = \hat{T}(s\vec{n}). \tag{5.6.13}$$

Să presupunem acum că $\psi(\vec{r})$ şi $T(\vec{n})$ este funcția şi respectiv, valoarea proprie a operatorului de translație $\hat{T}(\vec{n})$, adică,

$$\hat{T}(\vec{n})\psi(\vec{r}) = T(\vec{n})\psi(\vec{r}) \ . \tag{5.6.14}$$

Valorile proprii ale operatorului $\hat{T}(\vec{n})^l$ depind de $T(\vec{n})$, conform relației,

$$\begin{aligned} \hat{T}(\vec{n})^l \psi(\vec{r}) &= \hat{T}(\vec{n})^{l-1} \hat{T}(\vec{n})\psi(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{n})^{l-1} T(\vec{n})\psi(\vec{r}) = \\ &= T(\vec{n})\hat{T}(\vec{n})^{l-1}\psi(\vec{r}) = \cdots = T(\vec{n})^l \psi(\vec{r}). \end{aligned} \tag{5.6.15}$$

Din relațiile (5.6.13) şi (5.6.15) rezultă că,

$$T(\vec{n})^l = T(l \cdot \vec{n}). \tag{5.6.16}$$

O astfel de relație este valabilă numai pentru o funcție exponențială. Dacă scriem expresia,

$$T(\vec{n}) = e^{i\varphi(\vec{r}_n)}, \tag{5.6.17}$$

atunci putem verifica uşor că este satisfăcută relația (5.6.16). Deoarece toate translațiile de vector $\vec{r}_n$ sunt rezultatul unor translații de-a lungul celor trei axe de referință rezultă că relațiile (5.6.16) şi (5.6.17) vor fi satisfăcute numai dacă $\varphi(\vec{r}_n)$ este o funcție scalară lineară de forma,

$$\varphi(\vec{r}_n) = (\vec{k} \cdot \vec{r}_n) = k_1 n_1 a_1 + k_2 n_2 a_2 + k_3 n_3 a_3 \, . \tag{5.6.18}$$

Cum condițiile de normare sunt independente de alegerea originii sistemului de axe putem scrie,

$$1 = \int \left|\psi(\vec{r} + \vec{r}_n)\right|^2 d\tau = \left|e^{i\varphi(\vec{r}_n)}\right|^2 \int \left|\psi(\vec{r})\right|^2 d\tau = \int \left|\psi(\vec{r})\right|^2 d\tau \, . \tag{5.6.19}$$

Prin urmare $\varphi(\vec{r}_n)$ este o funcție reală şi deci şi vectorul $\vec{k}$ va fi, de asemenea, un vector real. Acest vector are dimensiunea inversă lungimii şi îl vom numi ***vector de undă***. Semnificația acestei noțiuni va fi argumentată în continuare şi prin alte considerațiuni. Astfel, noi putem scrie,

$$\hat{T}(\vec{n})\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{r}_n) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} \cdot \psi(\vec{r}) = T(\vec{n})\psi(\vec{r}). \qquad (5.6.20)$$

Aşa cum am văzut mai sus, funcţiile proprii ale operatorilor $\hat{T}(\vec{n})$ şi $\hat{H}$ sunt identice şi acest lucru ne permite să scriem funcţiile proprii ale hamiltonianului $\hat{H}$ sub forma,

$$\psi(\vec{r} + \vec{r}_n) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} \cdot \psi(\vec{r}). \qquad (5.6.21)$$

Vectorul $\vec{k}$ caracterizează toate funcţiile de undă şi acest lucru va fi marcat în continuare prin utilizarea lui ca indice la funcţiile de undă,

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Ţinând cont de relaţia,

$$\hat{H}\psi_k(\vec{r}) = E\psi_k(\vec{r}), \qquad (5.6.22)$$

rezultă că şi energia E trebuie să fie o funcţie de vectorul de undă $\vec{k}$. Stabilirea dependenţei, $E = E(\vec{k})$, constituie una din problemele fundamentale ale fizicii corpului solid. Din cele arătate mai sus rezultă că problema determinării funcţiilor proprii ale operatorului de translaţie este legată direct de problema rezolvării ecuaţiei lui Schrödinger, iar forma lor va depinde de funcţia care descrie energia potenţială $U(\vec{r})$. Se poate arăta însă că fără a rezolva ecuaţia lui Schrödinger se pot obţine unele informaţii cu caracter general asupra funcţiilor de undă. În acest scop să reamintim faptul că funcţia proprie a operatorului $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ este de forma,

$$\psi(\vec{r}) = A \cdot \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})], \qquad (5.6.23)$$

şi trebuie să satisfacă relaţia,

$$\nabla\psi(\vec{r}) = i\vec{k}\psi(\vec{r}) \cdot$$

Aceeaşi funcţie este, în acelaşi timp, şi funcţie proprie a operatorului ∇^2 şi deci şi a operatorului $\hat{T}(\vec{n})$. Printr-o substituţie directă este uşor de verificat că funcţia $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$ este o funcţie proprie a operatorului de translaţie. Astfel, avem,

$$\hat{T}(\vec{n})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = \left(\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}\vec{r}_n^{\,m}\nabla^m\right)\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} =$$
$$= \sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}(\vec{r}_n\cdot i\vec{k})^m \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)}\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = T(\vec{n})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}. \qquad (5.6.24)$$

Să remarcăm faptul că funcţiile de această formă nu sunt singurele care pot fi funcţii proprii ale

operatorului de translație. De exemplu, dacă înmulțim funcția $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$ cu o funcție periodică oarecare $\varphi(\vec{r})$, care satisface condiția, $\varphi(\vec{r}+\vec{r}_n)=\varphi(\vec{r})$, atunci produsul rezultant va fi tot o funcție proprie a operatorului de translație $\hat{T}(\vec{n})$. Astfel, noi ajungem la un rezultat foarte important şi anume că soluția ecuației Schrödinger, pentru electronul care se află în câmpul periodic $U(\vec{r}_n+\vec{r})=U(\vec{r})$, trebuie să fie de forma,

$$\psi_k(\vec{r})=\varphi_k(\vec{r})\cdot\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})], \qquad (5.6.25)$$

unde $\varphi_k(\vec{r}+\vec{r}_n)=\varphi_k(\vec{r})$ este o funcție periodică cu aceeaşi perioadă ca şi câmpul potențial $U(\vec{r}_n+\vec{r})=U(\vec{r})$. Factorul $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$ reprezintă o undă plană care se propagă pe direcția vectorului de undă $\vec{k}$. Expresia (5.6.25), care defineşte funcția $\psi_k(\vec{r})$ se numeşte ***undă Bloch*** (F. Bloch, 1928). Indicele k din funcția $\psi_k(\vec{r})$ denotă faptul că pentru diferite valori ale $\vec{k}$ se obțin funcții $\varphi_k(\vec{r})$ diferite. Denumirea de ***undă Bloch*** sau ***funcție de undă Bloch*** este justificată prin faptul că avem de-a face cu o undă plană $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$ a cărei amplitudine $\varphi_k(\vec{r})$ este modulată de perioada rețelei cristaline. Forma concretă a funcției $\varphi_k(\vec{r})$ este determinată de forma câmpului cristalin periodic care acționează asupra electronului.

Funcția de undă pentru electronul din cristal depinde nu numai de vectorul de undă $\vec{k}$, ci şi de numărul n al benzii energetice în care se află electronul sau de alte numere cuantice suplimentare (noi le vom nota cu j), ce caracterizează diferite stări degenerate ale electronului pentru anumite valori ale lui n şi $\vec{k}$. Prin urmare, într-o formă mai generală, pentru funcția de undă Bloch putem scrie,

$$\psi_{nkj}=\varphi_{nkj}(\vec{r})\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}. \qquad (5.6.26)$$

În continuare vom urmări câteva proprietăți interesante care rezultă din soluția ecuației lui Schrödinger sub formă de funcții Bloch. Trebuie să remarcăm însă faptul că introducerea noțiunii de undă Bloch pentru a descrie comportarea electronului din solidul cristalin s-a dovedit a fi foarte productivă, deschizând calea spre rezolvarea de principiu, iar uneori chiar concret, a unor probleme legate de spectrul energetic al electronilor în cristal, de interacțiunea radiației electromagnetice cu solidul, etc.

5.7. VECTORUL DE UNDĂ ŞI CVASIIMPULSUL ELECTRONULUI ÎN CRISTAL.

Să analizăm câteva proprietăți interesante care rezultă din soluția ecuației Schrödinger sub formă de funcții Bloch. Fie $\vec{k}_1$ şi $\vec{k}_2$ vectorii de undă a două particule care nu interacționează. Funcția de undă pentru un sistem de două particule care nu interacționează va avea forma,

$$\psi_k(\vec{r}) = \psi_{k_1}(\vec{r}) \cdot \psi_{k_2}(\vec{r}) , \tag{5.7.1}$$

şi, dacă ținem cont de condiția de translație (5.6.21), atunci,

$$\psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + \vec{r}_n) = \psi_{k_1}(\vec{r} + \vec{r}_n) \cdot \psi_{k_2}(\vec{r} + \vec{r}_n),$$

sau,

$$\psi_k(\vec{r}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} = \psi_{k_1}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_1\cdot\vec{r}_n)} \cdot \psi_{k_2}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_2\cdot\vec{r}_n)} = \psi_{k_1}(\vec{r}) \psi_{k_2}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}_1+\vec{k}_2,\vec{r}_n)}, \tag{5.7.2}$$

şi, având în vedere relația (5.7.1), rezultă imediat,

$$e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} = e^{i(\vec{k}_1+\vec{k}_2,\vec{r}_n)} .$$

Această relație este satisfăcută dacă, şi numai dacă, este îndeplinită condiția,

$$\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{g} , \tag{5.7.3}$$

unde $\vec{g}$ este un vector oarecare al rețelei reciproce. Dacă $\vec{g}$ este un vector al rețelei reciproce, atunci el poate fi scris sub forma,

$$\vec{g} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 , \tag{5.7.4}$$

unde g_1, g_2 şi g_3 sunt nişte numere întregi (pozitive sau negative), iar $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$ sunt vectorii fundamentali ai rețelei reciproce, definiți prin relațiile,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \ \vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \ \vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \tag{5.7.5}$$

Cum,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 ,$$

rezultă că produsul scalar,

$$\vec{g} \cdot \vec{r}_n = 2\pi \cdot (g_1n_1 + g_2n_2 + g_3n_3) = 2\pi \cdot m, \tag{5.7.6}$$

unde m este un număr întreg şi deci,

$$e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} = e^{i(\vec{k}+\vec{g},\vec{r}_n)} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)}\cdot e^{i(\vec{g}\cdot\vec{r}_n)} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)}\cdot e^{i(2\pi m)} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)},$$

deoarece $\exp[2\pi mi] = 1$. De aici rezultă că stările cu vectorii de undă $\vec{k}$ şi $\vec{k}+\vec{g}$ sunt echivalente din punct de vedere fizic şi că electronii care se află pe aceste stări trebuie să aibă aceeaşi energie. Altfel spus, energia este o funcție periodică de vectorul de undă, adică,

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}+\vec{g}). \tag{5.7.7}$$

Prin urmare, în spațiul vectorilor de undă $\vec{k}$, atât funcția de undă cât şi energia electronilor sunt funcții periodice de vectorul de undă, cu perioada $\vec{g}$. Astfel, dacă în spațiul $\vec{k}$ se construieşte rețeaua reciprocă a cristalului pe vectorii fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$, rezultă că tot spațiul $\vec{k}$ poate fi împărțit în regiuni (celule elementare), care conțin puncte ce corespund unor stări echivalente din punct de vedere fizic. Celula elementară a unei astfel de rețele conține în sine întreaga perioadă de variație a funcției de undă, adică toate stările neechivalente ale electronului în cristal. Aceste regiuni se numesc ***zone Brillouin***. Prima zonă Brillouin este un poliedru de volum minim, construit în vecinătatea originii spațiului $\vec{k}$ şi care conține toate stările fizice posibile ale electronului. Acest poliedru se bucură de proprietatea că orice punct din spațiul $\vec{k}$ se poate obține prin translatarea unui punct din interiorul lui cu un anumit vector $\vec{g}$ al rețelei reciproce şi invers, orice punct din spațiul $\vec{k}$ poate fi translatat într-un punct echivalent fizic din interiorul acestui poliedru. Să ne oprim, în continuare, mai în detaliu, asupra noțiunii de ***cvasiimpuls***. Să presupunem că noi am reuşit să construim un astfel de poliedru.

Aşa cum se ştie, unele mărimi fizice se bucură de o proprietate remarcabilă şi anume ele se conservă în timp, rămânând invariabile la anumite transformări, în condiții bine definite. De exemplu, impulsul $\vec{p} = m\vec{v}$ se conservă când o particulă se deplasează într-un spațiu în care energia potențială este constantă. La fel, momentul cinetic al unei particule se conservă într-un câmp cu simetrie radială. În general, suportul fizic pentru orice lege de conservare trebuie căutat în anumite proprietăți de simetrie ale spațiului şi timpului. Putem astfel afirma că existența unei anumite proprietăți de simetrie a spațiului va determina conservarea unei anumite mărimi fizice. Dacă sub acțiunea unui anumit factor extern se modifică simetria sistemului fizic, atunci se va modifica corespunzător şi mărimea fizică sub acțiunea aceluiaşi factor extern. Din mecanica cuantică mai reamintim faptul că dacă o anumită mărime fizică nu depinde explicit de timp, atunci operatorul corespunzător acestei mărimi $\hat{L}$ va comuta cu hamiltonianul $\hat{H}$, adică,

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H},\hat{L}] = \frac{1}{i\hbar}[\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}] = 0\cdot \tag{5.7.8}$$

Să considerăm acum mişcarea unui electron în câmpul periodic din interiorul unei rețele cristaline. Din cele arătate mai sus rezultă că, datorită simetriei de translație a câmpului potențial al rețelei, ar trebui să rezulte o mărime fizică care se conservă atunci când o particulă se mişcă în acest câmp. Această mărime o vom numi ***cvasiimpuls*** şi este o consecință a faptului că operația de translație cu un număr întreg de perioade nu modifică proprietățile spațiului cristalin. Noțiunea de cvasiimpuls este

similară cu noțiunea de impuls care reflectă omogenitatea şi invarianta proprietăților spațiului în cazul unor deplasări arbitrare. În continuare vom arăta că multe din proprietățile cvasiimpulsului sunt similare cu cele ale impulsului. Dacă notăm cu $\vec{P}$ cvasiimpulsul atunci operatorul corespunzător $\hat{P}$ trebuie să comute cu hamiltonianul rețelei cristaline, adică,

$$\hat{P}\hat{H} - \hat{H}\hat{P} = 0 . \tag{5.7.9}$$

De aici rezultă că dacă avem un electron în câmpul unei rețele cristaline, atunci operatorii $\hat{H}$ şi $\hat{P}$ vor avea aceleaşi funcții proprii, iar între valorile lor proprii E şi $\vec{P}$ trebuie să existe o relație funcțională, de forma,

$$E = E(\vec{P}) . \tag{5.7.10}$$

Cu alte cuvinte, energia electronului din rețeaua cristalină este o funcție de cvasiimpuls. Trebuie remarcat faptul că proprietatea de comutativitate a operatorilor $\hat{P}$ şi $\hat{H}$ face ca operatorul cvasiimpulsului să nu mai aibă forma obişnuită $(-i\hbar\nabla)$, ca în cazul impulsului. Într-adevăr, pentru impulsul electronului care se deplasează în interiorul rețelei cristaline putem scrie,

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}] = -(\nabla U) = \vec{F}_i . \tag{5.7.11}$$

De aici rezultă că între operatorii $\hat{P}$ şi $\hat{p}$ trebuie să existe o anumită relație. Să observăm faptul că, dacă câmpul cristalin tinde spre o valoare constantă, adică $\nabla U \to 0$, atunci impulsul va avea o valoare identică cu cvasiimpulsul. Astfel, noi am putea exprima operatorul $\hat{P}$ sub forma,

$$\hat{P} = -i\hbar\nabla + i\hbar\hat{\gamma}(\vec{r}) , \tag{5.7.12}$$

unde operatorul $\hat{\gamma}(\vec{r}) \to 0$, când $\nabla U \to 0$ şi în plus, trebuie să asigure proprietatea de comutativitate a operatorilor $\hat{P}$ şi $\hat{H}$. Pentru a determina forma operatorului $\hat{P}$ vom utiliza ecuația cu ajutorul căreia se calculează funcțiile proprii şi valorile proprii,

$$\hat{P}\psi_k(\vec{r}) = \vec{P}\psi_k(\vec{r}) . \tag{5.7.13}$$

Reamintim faptul că $\psi_k(\vec{r})$ sunt funcțiile proprii atât ale hamiltonianului $\hat{H}$ cât şi ale operatorului $\hat{P}$. Înlocuind operatorul din relația (5.7.12) în ecuația (5.7.13) obținem,

$$\begin{aligned} \hat{P}\psi_k(\vec{r}) &= \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) + e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot(-i\hbar\nabla\varphi_k(\vec{r})) + i\hbar\hat{\gamma}\psi_k(\vec{r}) = \\ &= \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) + i\hbar[\hat{\gamma} - \nabla \ln\varphi_k(\vec{r})]\psi_k(\vec{r}) = \vec{P}\psi_k(\vec{r}) . \end{aligned} \tag{5.7.14}$$

De aici rezultă că dacă,

$$\hat{\gamma} \equiv \nabla \ln \varphi_k(\vec{r}), \tag{5.7.15}$$

atunci,

$$\hat{P}\psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) = \vec{P}\psi_k(\vec{r}). \tag{5.7.16}$$

Prin urmare valoarea proprie a operatorului $\hat{P}$ este,

$$\vec{P} = \hbar\vec{k}. \tag{5.7.17}$$

Din relația (5.7.15) observăm că operatorul $\hat{\gamma}$ este un operator de multiplicare, care depinde de forma câmpului potențial $U(\vec{r})$ prin intermediul funcției periodice $\varphi_k(\vec{r})$. Când $\nabla U(\vec{r})$ tinde spre zero, funcțiile $\varphi_k(\vec{r})$ tind spre o valoare constantă, iar $\hat{\gamma}$ va tinde spre zero. În aceste condiții noi ajungem la identitatea dintre impuls şi cvasiimpuls. Să presupunem acum că peste câmpul periodic al rețelei $U(\vec{r})$ se suprapune un câmp potențial extern $V(\vec{r})$ căruia îi corespunde operatorul $\hat{V}(\vec{r})$. În aceste condiții putem scrie,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{5.7.18}$$

unde $\hat{H}_0$ este hamiltonianul electronului în absența câmpului extern. Ținând cont de faptul că operatorul $\hat{P}$ comută cu $\hat{H}_0$ şi că $\hat{\gamma}$ comută cu $\hat{V}(\vec{r})$ ca fiind operatori de multiplicare, rezultă că, pentru derivata cvasiimpulsului în raport cu timpul, putem scrie,

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = [\hat{H},\hat{P}] = [\hat{V},\hat{P}] = \frac{1}{i\hbar}[(-i\hbar\nabla)V - V(-i\hbar\nabla)] = -(\nabla V) = \vec{F}_e. \tag{5.7.19}$$

Din această relație rezultă că cvasiimpulsul variază în timp numai datorită forței externe,

$$\vec{F}_e = -\nabla V(\vec{r}), \tag{5.7.20}$$

cauzată de câmpul extern aplicat. De aici putem trage concluzia că orice perturbare a câmpului cristalin ideal va determina o variație a cvasiimpulsului $\vec{P} = \hbar\vec{k}$ şi deci şi o dispersie a undelor electronice. Perturbarea câmpului cristalin poate fi cauzată de defectele structurale ale rețelei cristaline sau de oscilațiile termice ale atomilor din nodurile rețelei cristaline. Dispersia undelor electronice, cauzată de astfel de perturbații ale câmpului cristalin va determina, de exemplu, o valoare finită a rezistenței electrice. Astfel, dacă din exterior se aplică un câmp potențial $V(\vec{r})$ asupra unei rețele cristaline ideale, cvasiimpulsul nu se va modifica în timp decât sub acțiunea forței

externe $\vec{F}_e = -\nabla V(\vec{r})$ în timp ce, impulsul obişnuit se va modifica atât sub acțiunea forțelor externe cât şi sub acțiunea forțelor interne $\vec{F}_i = -\nabla U(\vec{r})$, conform relației,

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \vec{F}_i + \vec{F}_e . \tag{5.7.21}$$

Energia electronului în rețeaua cristalină depinde de cvasiimpulsul $\vec{P} = \hbar\vec{k}$ sau de vectorul de undă $\vec{k}$. Forma funcției $E(\vec{k})$ se poate obține explicit prin rezolvarea ecuației Schrödinger,

$$\hat{H}\psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_k(\vec{r}) . \tag{5.7.22}$$

De la această ecuație putem trece la o altă ecuație, pentru $\varphi_k(\vec{r})$. Într-adevăr, putem scrie relațiile,

$$\begin{aligned} \nabla\psi_k(\vec{r}) &= i\vec{k}\varphi_k(\vec{r})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} + \nabla\varphi_k(\vec{r})\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}, \\ \nabla^2\psi_k(\vec{r}) &= \left[-\vec{k}^2\varphi_k(\vec{r}) + 2i\vec{k}\cdot\nabla\varphi_k(\vec{r}) + \nabla^2\varphi_k(\vec{r})\right]\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \end{aligned} \tag{5.7.23}$$

şi, introducând expresia pentru $\nabla^2\psi_k(\vec{r})$ în ecuația (5.7.22), obținem,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[-\vec{k}^2\varphi_k(\vec{r}) + 2i\vec{k}\cdot\nabla\varphi_k(\vec{r}) + \nabla^2\varphi_k(\vec{r})] + U(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\varphi_k(\vec{r}) , \tag{5.7.24}$$

sau,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_k(\vec{r}) + \left[\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} - \frac{i\hbar^2}{m}\cdot(\vec{k}\cdot\nabla) + U(\vec{r})\right]\varphi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\varphi_k(\vec{r}) . \tag{5.7.25}$$

Din această ecuație rezultă că $\varphi_k(\vec{r})$ depinde de vectorul de undă $\vec{k}$, ceea ce justifică indicele k pentru funcția $\varphi_k(\vec{r})$. Cum energia este întotdeauna o funcție reală rezultă că,

$$E^*(\vec{k}) = E(\vec{k}) , \tag{5.7.26}$$

iar ecuația Schrödinger, pentru funcția de undă complex-conjugată, va fi

$$\hat{H}^*\psi_k^*(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_k^*(\vec{r}) . \tag{5.7.27}$$

Introducând relațiile,

$$\hat{H}^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r});\ \psi_k^* = \varphi_k^* \cdot e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r})},$$

în (5.7.27), se obține imediat,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_k^*(\vec{r}) + \left[\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + \frac{i\hbar^2}{m}\cdot(\vec{k}\cdot\nabla) + U(\vec{r})\right]\varphi_k^*(\vec{r}) = E(\vec{k})\varphi_k^*(\vec{r}). \quad (5.7.28)$$

Să scriem acum ecuația (5.7.25) pentru funcția $\varphi_{-k}(\vec{r})$, cu vectorul de undă $(-\vec{k})$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_{-k}(\vec{r}) + \left[\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + \frac{i\hbar^2}{m}\cdot(\vec{k}\cdot\nabla) + U(\vec{r})\right]\varphi_{-k}(\vec{r}) = E(-\vec{k})\varphi_{-k}(\vec{r}). \quad (5.7.29)$$

Comparând acum ecuațiile (5.7.28) şi (5.7.29) rezultă că dacă $\varphi_k^*(\vec{r}) = \varphi_{-k}(\vec{r})$, atunci ele sunt identice numai dacă,

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}). \quad (5.7.30)$$

Din această relație rezultă că energia este o funcție pară de vectorul de undă $\vec{k}$ şi deci, în vecinătatea unui punct de minim sau de maxim $(\vec{k} = \vec{k}_{min}$ sau $\vec{k} = \vec{k}_{max})$ dependența energiei de vectorul de undă $\vec{k}$, într-o prima aproximație, ar trebui să fie de forma,

$$E(\vec{k}) = a\cdot\vec{k}^2,$$

unde a este o constantă. Dacă considerăm spațiul vectorilor de undă $\vec{k}$, cu axele principale $(k_x,\ k_y$ şi $k_z)$, atunci relația,

$$E(\vec{k}) = \text{const.},$$

va descrie o anumită suprafață, care se bucură de proprietatea că în fiecare punct de pe această suprafață energia electronului este aceeaşi. O astfel de suprafață se numeşte ***suprafață izoenergetică***. Forma suprafețelor izoenergetice determină în mod esențial proprietățile electrice şi optice ale semiconductorilor.

5.8. ZONELE BRILLOUIN.

Aşa cum s-a arătat în paragraful anterior, spațiul vectorilor de undă $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$ poate fi împărțit într-un anumit număr de regiuni echivalente, care conțin toate stările fizice posibile şi care se numesc ***zone Brilloin***. În continuare ne vom opri, mai în detaliu, asupra acestei noțiuni. În ipoteza că energia electronului are o dependență de cvasiimpusul $\vec{P} = \hbar\vec{k}$ de forma,

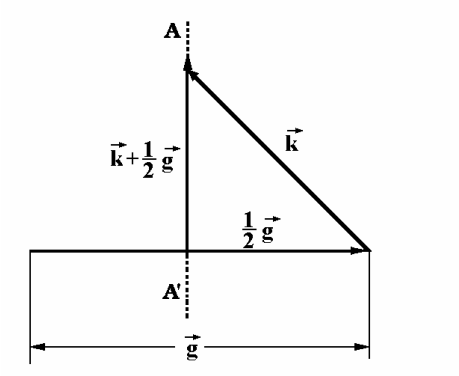


Fig.5.9. Interpretarea geometrică a ecuației (5.8.2).

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}, \tag{5.8.1}$$

şi, ținând cont de proprietatea de periodicitate a energiei electronului în rețeaua cristalină, exprimată prin relația (5.7.7), rezultă că putem scrie,

$$E(\vec{k}) - E(\vec{k}+\vec{g}) = -\frac{\hbar^2}{2m}[\vec{g}^2 + 2\vec{k}\cdot\vec{g}] = 0,$$

sau, mai simplu, avem,

$$\left(\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{g}, \vec{g}\right) = 0. \tag{5.8.2}$$

Această relație are o semnificație fizică (şi geometrică) foarte clară. În esență noi ar trebui să găsim toate valorile lui $\vec{k}$ care satisfac ecuația (5.8.2). Mai întâi să observăm că vectorii $\vec{g}$ şi $\left(\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{g}\right)$,

sunt ortogonali. Să figurăm vectorul $\vec{g}$ (Fig.5.9), iar la extremitatea lui să desenăm vectorul $\vec{k}$ cu originea în vârful lui $\vec{g}$. În continuare vom trasa un plan, AA', perpendicular pe mijlocul vectorului $\vec{g}$. Toți vectorii din acest plan vor fi perpendiculari pe vectorul $\vec{g}$. Cum un vector situat în planul AA' se poate obține prin sumarea vectorilor $\frac{1}{2}\vec{g}$ şi $\vec{k}$, cu condiția ca extremitatea vectorului $\vec{k}$ să

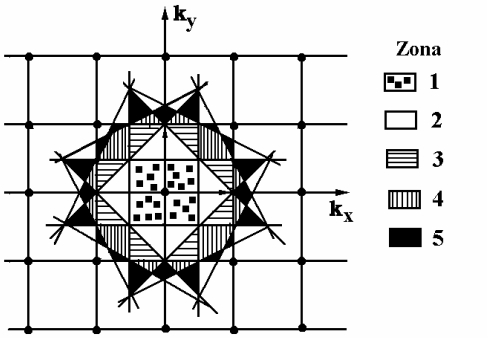


Fig.5.10. Primele cinci zone Brillouin în cazul unei rețele plane pătrate.

atingă planul AA', rezultă că vectorii $\vec{k}$ a căror extremitate se află în planul AA' vor satisface ecuația (5.8.2), care nu este altceva decât ecuația unui plan perpendicular pe vectorul $\vec{g}$. Astfel, pentru a găsi toate valorile vectorilor $\vec{k}$, care satisfac ecuația (5.8.2), noi trebuie să fixăm mai întâi valorile vectorilor $\vec{g}$. Acestea se pot găsi uşor dacă în spațiul $\vec{k}$ se construieşte rețeaua reciprocă care are ca vectori fundamentali vectorii $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$ şi unim toate nodurile acestei rețele cu originea $\vec{k} = 0$ prin vectorii $\vec{g}$. Ansamblul de plane, perpendiculare pe mijloacele vectorilor $\vec{g}$, vor determina toți vectorii $\vec{k}$ care satisfac ecuația (5.8.2).

Astfel, ecuația (5.8.2) oferă posibilitatea de a construi zonele Brillouin pentru orice corp solid cristalin, pornind de la rețeaua reciprocă a rețelei cristaline directe. În figura 5.10 sunt reprezentate planele ale căror puncte satisfac ecuația (5.8.2) pentru diferiți vectori $\vec{g}$. Zonele Brillouin de diferite ordine sunt marcate diferit. Pentru a delimita prima zonă trebuie determinat poliedrul de volum minim care conține originea $\vec{k} = 0$. Se determină apoi poliedrul următor, de volum mai mare din care, prin scăderea zonei Brillouin de ordinul întâi se obține zona Brillouin de ordinul doi, etc. Să urmărim, în continuare, un exemplu simplu şi anume, construirea zonelor Brillouin

în cazul rețelei cristaline cubice simple.

Rețeaua reciprocă a unei rețele cubice simple este tot o rețea cubică simplă. Dacă originea coordonatelor $\vec{k} = 0$, se alege într-un anumit nod din rețeaua reciprocă atunci vom constata că față de acest nod există şase noduri mai apropiate. Prin mijloacele segmentelor care unesc originea cu cele şase noduri se pot trasa şase plane normale care sunt reciproc ortogonale. Aceste plane vor delimita în spațiul $\vec{k}$ un cub cu muchia $(2\pi/a)$ şi volumul, $(2\pi/a)^3$. Remarcăm încă odată că originea $\vec{k} = 0$ coincide cu un nod oarecare din rețeaua reciprocă care este construită pe vectorii fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$, definiți prin relațiile (5.7.5). Să considerăm acum încă un exemplu şi

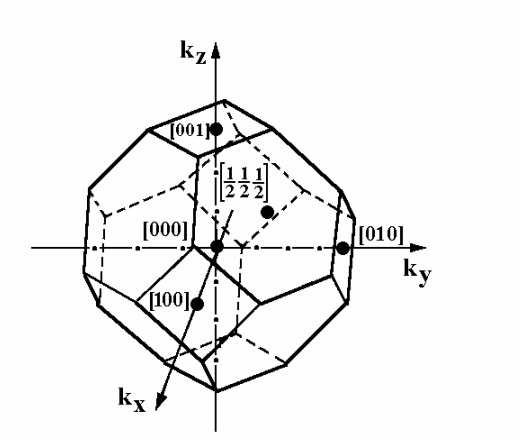


Fig.5.11. Prima zonă Brillouin a unei rețele cubice cu fețe centrate. Coordonatele punctelor sunt exprimate în unități (π/a).

anume o rețea cubică cu fețe centrate. Rețeaua reciprocă a acestei rețele va fi o rețea cubică cu volum centrat. Dacă alegem ca origine a sistemului de axe nodul din centrul cubului, atunci, pe direcția axelor, la distanța $(2\pi/a)$, vom găsi şase noduri, care se află în centrele cuburilor adiacente. Unind originea $\vec{k} = 0$, prin şase vectori cu cele şase noduri şi ducând planele perpendiculare pe mijloacele lor, acestea vor fi reciproc ortogonale şi vor delimita în spațiu un cub. Vârfurile acestui cub sunt situate în punctele,

$$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right);\ \left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right);\ \left(\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right);\ \left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right);$$

$$\left(-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right);\ \left(\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right);\ \left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right);\ \left(-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right).$$

Mai departe vom trasa opt vectori care unesc originea cu cele opt vârfuri ale cubului şi prin mijloacele acestor vectori vom trasa opt plane perpendiculare (câte două plane perpendiculare pe fiecare diagonală a cubului format din cele şase plane trasate anterior). Aceste plane trec prin punctele,

$$\left(\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right);\ \left(-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right);\ \left(\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right);\ \left(\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right);$$
$$\left(-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right);\ \left(\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right);\ \left(-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right);\ \left(-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right),$$

şi ele vor delimita în spațiul $\vec{k}$ prima zonă Brillouin, care este reprezentată în figura 5.11. Acest poliedru are 14 fețe plane din care 6 sunt de formă pătratică iar 8 au o formă hexagonală regulată. Procedând într-un mod similar noi am putea construi zonele Brillouin pentru orice tip de rețea cristalină. Zona Brillouin pentru cristalele cu rețea de tip diamant este reprezentată în figura 5.11. În cazul rețelelor cubice cu volum centrat, prima zonă Brillouin are forma unui dodecaedru regulat. Aşa cum remarcam la începutul acestui paragraf, fiecare zonă Brillouin conține toate stările fizice posibile şi neechivalente din cristal. Cum se poate calcula numărul acestor stări ?. În acest scop remarcăm faptul că în condiții reale electronii se mişcă în regiuni limitate ale spațiului, de exemplu, în interiorul unui corp cristalin de dimensiuni finite. De aici rezultă că trebuie rezolvată ecuația lui Schrödinger pentru un cristal de dimensiuni finite şi în condiții la limită prestabilite, adică trebuiesc fixate atât valorile funcțiilor de undă cât şi valorile derivatelor funcțiilor de undă în raport cu coordonatele pe suprafețele care delimitează cristalul. În aceste condiții apar noi dificultăți cauzate de perturbarea simetriei de translație a câmpului cristalin de condițiile la limită care, datorită complexității proceselor fizice care au loc la suprafața cristalului, nu pot fi formulate uşor. În condiții normale însă, dimensiunile cristalelor studiate sunt suficient de mari şi fenomenele de suprafață nu afectează decisiv procesele fizice care au loc în interiorul cristalului.

Această observație ne permite să introducem aşa numitele ***condiții la limită ciclice***. În acest scop vom considera un cristal de formă paralelipipedică, cu muchiile L_1, L_2, L_3 şi volumul $V = L_1L_2L_3$. Dacă am presupune că tot spațiul este umplut cu cristale de această formă, atunci câmpul cristalin şi-ar conserva proprietatea legată de simetria de translație. Cum punctele ale căror coordonate diferă printr-un număr întreg de muchii L_1, L_2 şi L_3 sunt echivalente, condițiile la limită, în înțelesul lor obişnuit, sunt înlocuite prin condiții de echivalență ale proprietăților fizice ale cristalelor în punctele $x + L_1$, $y + L_2$ şi $z + L_3$. Astfel, condițiile la limită obişnuite sunt înlocuite prin condițiile de ciclicitate, care se pot scrie sub forma,

$$\psi(\vec{r}) = \psi(x,y,z) = \psi(x + L_1, y, z) = \psi(x, y + L_2, z) = \psi(x, y, z + L_3). \qquad (5.8.3)$$

Considerând funcția de undă Bloch a electronului (5.6.25) şi ținând cont de condițiile de ciclicitate (5.8.3), putem scrie,

$$\psi_k = \varphi_k(\vec{r})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = \varphi_k(x+L_1,y,z)e^{i[k_x(x+L_1)+k_y y+k_z z]} = \\ = e^{ik_x L_1}\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot\varphi_k(x+L_1,y,z) = e^{ik_x L_1}\cdot\varphi_k(\vec{r})\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = \psi_k. \tag{5.8.4}$$

Cum condiția $\varphi_k(x+L_1,y,z) = \varphi_k(x,y,z) = \varphi_k(\vec{r})$ este întotdeauna satisfăcută deoarece muchiile L_1, L_2 şi L_3 conțin un număr întreg de perioade ale rețelei cristaline, iar $\varphi_k(\vec{r})$ este o funcție periodică a cărei perioadă este tot perioada rețelei cristaline, rezultă că din (5.8.4) putem scrie,

$$\exp(ik_x L_1) = 1. \tag{5.8.5}$$

Această ecuație este satisfăcută numai dacă factorul lui i de la exponențială este un număr întreg de 2π, adică,

$$k_x L_1 = 2\pi n_1, \tag{5.8.6}$$

unde n_1 este un număr întreg, arbitrar ales. Din această egalitate rezultă imediat caracterul discret al vectorului de undă,

$$k_x = \frac{2\pi}{L_1}\cdot n_1; \quad (n_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \tag{5.8.7}$$

Dacă ținem cont şi de periodicitatea rețelei cristaline pe direcțiile axelor y şi z, atunci obținem,

$$k_y = \frac{2\pi}{L_2}\cdot n_2; \quad (n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots), \\ k_z = \frac{2\pi}{L_3}\cdot n_3; \quad (n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \tag{5.8.8}$$

Să notăm cu $(N_i + 1)$ numărul nodurilor şi cu $a_i (i = 1, 2, 3)$ perioadele pe direcțiile axelor x, y şi z. Astfel, putem scrie,

$$L_i = N_i a_i; \quad (i = 1, 2, 3). \tag{5.8.9}$$

Introducând aceste valori ale lui L_i în (5.8.7) şi (5.8.8), obținem,

$$k_i = \frac{2\pi}{a_i}\cdot\frac{n_i}{N_i} = g_i\cdot\frac{n_i}{N_i}; \ (i = 1, 2, 3 \ \text{ sau } \ i = x, y, z), \tag{5.8.10}$$

unde g_i sunt perioadele rețelei reciproce. Ținând cont de faptul că stările cu vectorii de undă $\vec{k}$ şi $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}$ sunt echivalente rezultă că noi putem fixa o limită superioară pentru numerele $n_i (i = 1,2,3)$ şi vectorii de undă k_i şi anume,

$$n_i = N_i;\ \ k_i = g_i;\quad (i = 1,\ 2,\ 3\quad \text{sau}\quad i = x,\ y,\ z)\,, \tag{5.8.11}$$

şi, corespunzător, limitele inferioare,

$$n_i = 0\,;\quad k_i = 0\,, \tag{5.8.12}$$

Fără a restrânge generalitatea, noi am putea presupune că,

$$\frac{n_i}{N_i} = \pm\frac{1}{2}\,,$$

ceea ce conduce la valori simetrice ale lui k_i în raport cu $\vec{k} = 0$, adică,

$$\left|\vec{k}_i\right| = \frac{1}{2}\cdot\frac{2\pi}{a_i} = g_i\cdot\frac{1}{2} = \frac{\pi}{a_i}, \tag{5.8.13}$$

sau,

$$-\frac{\pi}{a_i} \le k_i \le \frac{\pi}{a_i}, \tag{5.8.14}$$

unde,

$$n_i = 0,\ \pm 1,\ \pm 2\,,\ \ldots,\ \pm\frac{N_i - 1}{2}\,,\ \pm\frac{N_i}{2}\ .$$

Din cele arătate mai sus rezultă că pentru un cristal cu dimensiuni finite vectorii de undă nu pot avea decât valori discrete. Pentru un cristal suficient de mare noi putem neglija caracterul discret al vectorului de undă, ceea ce ne permite să considerăm mărimile $\vec{k}_i$ $(i = 1,2,3\quad \text{sau}\quad i = x,\ y,\ z)$ ca nişte mărimi cvasidiscrete. Cum cvasiimpulsul $\hbar\vec{k}$ are valori discrete rezultă că şi energia $E(\vec{k})$ va avea tot valori discrete. Datorită faptului că intervalul energetic dintre două valori succesive ale energiei $E(\vec{k})$ este mult mai mic decât $k_0 T$ noi putem neglija caracterul discret al energiei. În concluzie remarcăm faptul că dacă rețeaua cristalină conține $N = (N_1 + 1)(N_2 + 1)(N_3 + 1)$ noduri, atunci fiecare zonă Brillouin va conține N stări fizice neechivalente, caracterizate prin vectorii de undă $\vec{k}_j (j = 1,\ 2,\ 3, \ldots, N)$ şi funcțiile de undă Bloch ψ_{k_j}.

Când se calculează diferite mărimi în mecanica cuantică se presupune că funcțiile de undă sunt normate. Modul de normare a funcțiilor de undă proprii ale operatorilor depinde de spectrul valorilor proprii. Astfel, dacă $\hat{Q}$ este un operator căruia îi corespund valorile proprii discrete Q_m şi Q_n şi funcțiile de undă proprii $\psi_m(\vec{r})$ şi $\psi_n(\vec{r})$ în spațiul $\vec{r}$ atunci,

$$\hat{Q}\psi_m(\vec{r}) = Q_m\psi_m(\vec{r}); \quad \hat{Q}\psi_n(\vec{r}) = Q_n\psi_n(\vec{r}), \tag{5.8.15}$$

iar normarea la unitate a funcțiilor de undă se realizează cu ajutorul relației,

$$\int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n d\tau = \delta_{nm} = \begin{cases} 1, & \text{pentru } n = m; \\ 0, & \text{pentru } n \neq m. \end{cases}$$

În cazul când valorile propriii ale operatorului $\hat{Q}$ formează un spectru continuu, atunci,

$$\hat{Q}\psi_M(\vec{r}) = M\psi_M(\vec{r}), \quad \hat{Q}\psi_{M'}(\vec{r}) = M'\psi_{M'}(\vec{r}), \tag{5.8.16}$$

iar funcțiile proprii, cărora le corespund valorile proprii M şi M', sunt normate conform relației,

$$\int \psi_M^*(\vec{r})\psi_{M'}(\vec{r})d\tau = \delta(M - M'), \tag{5.8.17}$$

unde funcția δ satisface condițiile,

$$\delta(x-a) = \begin{cases} 0, & \text{pentru } x \neq a; \\ \infty, & \text{pentru } x = a. \end{cases} \tag{5.8.18}$$

şi,

$$\int_b^c \delta(x-c)dx = \begin{cases} 1, & \text{pentru } a \in [b,c]; \\ 0, & \text{pentru } a \notin [b,c]. \end{cases}$$

Dacă electronul se mişcă în volumul V, atunci normarea funcției de undă se face pe acelaşi volum V,

$$\int_V \psi_M^*(\vec{r})\psi_{M'}(\vec{r})d\tau = 1. \tag{5.8.19}$$

Această normare pe volumul V necesită anumite precauții. Aşa cum s-a arătat mai sus, cvasiimpulsul trebuie să fie întotdeauna o mărime reală şi cum el poate fi o mărime continuă rezultă că funcțiile proprii, deci funcțiile de undă Bloch, trebuie să fie normate la funcția δ, adică,

$$\int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r})\psi_k(\vec{r})d\tau = \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \tag{5.8.20}$$

unde integrarea se face pe tot spațiul. Introducând funcțiile Bloch (5.6.25) în această integrală obținem,

$$\int e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r})}\varphi^*_{k'}(\vec{r})\varphi_k(\vec{r})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}d\tau = \begin{cases} 1, & \text{pentru} \quad \vec{k} = \vec{k}'; \\ 0, & \text{pentru} \quad \vec{k} \neq \vec{k}'. \end{cases} \tag{5.8.21}$$

În cazul când $\vec{k} = \vec{k}'$, avem,

$$\int \varphi^*_{k'}(\vec{r})\varphi_k(\vec{r})d\tau = 1, \tag{5.8.22}$$

ceea ce înseamnă că integrala funcției $|\varphi_k(\vec{r})|^2$, pe tot volumul V, trebuie să fie egală cu unitatea. Din această condiție se determină factorul de multiplicare a funcției $\varphi_k(\vec{r})$. Ținând cont de faptul că $\varphi_k(\vec{r})$ este o funcție periodică putem reduce integrarea funcției $|\varphi_k(\vec{r})|^2$ pe tot volumul V la integrarea numai pe volumul celulei elementare a cristalului $\Omega_0 = (\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3))$. Dacă numărul total al celulelor elementare din cristal este egal cu N, atunci vom avea,

$$\int_V |\varphi_k(\vec{r})|^2 d\tau = N \cdot \int_{\Omega_0} |\varphi_k(\vec{r})|^2 d\tau = 1, \tag{5.8.23}$$

Astfel, condiția de normare a funcției $\varphi_k(\vec{r})$ se poate scrie sub forma,

$$\int_{\Omega_0} |\varphi_k(\vec{r})|^2 d\tau = \frac{1}{N}. \tag{5.8.24}$$

De multe ori se obişnuieşte ca funcția $\varphi_k(\vec{r})$ să fie normată la unitate pe volumul Ω_0 şi deci în acest caz vom avea,

$$\int_{\Omega_0} |\varphi_k(\vec{r})|^2 d\tau = 1. \tag{5.8.25}$$

Pentru a fi satisfăcută această relație este necesar ca funcția de undă Bloch să aibă forma,

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \varphi_k(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}. \tag{5.8.26}$$

5.9. MASA EFECTIVĂ A PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN CRISTAL.

Interacțiunea electronilor cu rețeaua cristalină este foarte complicată şi practic nu pot fi luate în considerație toate aspectele acestei interacțiuni atunci când se analizează transportul purtătorilor de sarcină în câmpul periodic al rețelei cristaline. Unele din aceste dificultăți pot fi evitate dacă se introduce noțiunea de masă efectivă a purtătorilor de sarcină. Cu ajutorul acestei noțiuni noi

putem reduce ecuațiile care descriu mişcarea electronilor în câmpul periodic al rețelei cristaline la nişte ecuații care se aseamănă cu cele care descriu mişcarea electronului liber. Să ne oprim mai întâi asupra electronului liber. Conform definițiilor din §5.1, viteza şi energia electronului liber sunt date de relațiile,

$$\vec{v} = \hbar\vec{k}/m_0\,; \tag{5.9.1}$$

$$E(\vec{k}) = \hbar^2\vec{k}^2/2m_0\,. \tag{5.9.2}$$

Din ultima relație putem defini vectorul de undă al electronului prin derivata energiei,

$$\vec{k} = \frac{m_0}{\hbar^2}\cdot\frac{dE}{d\vec{k}} = \frac{m_0}{\hbar^2}\cdot\nabla_k E(\vec{k})\,, \tag{5.9.3}$$

şi, introducând (5.9.3) în (5.9.1), obținem,

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar}\cdot\frac{dE}{d\vec{k}} = \frac{1}{\hbar}\cdot\nabla_k E(\vec{k})\,. \tag{5.9.4}$$

Formula (5.9.4) este utilă nu numai pentru descrierea mişcării electronilor liberi ci şi pentru descrierea mişcării electronilor în câmpul periodic al rețelei cristaline. De acest lucru ne putem convinge uşor dacă facem apel la viteza de grup a undelor de Broglie,

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar}\cdot\frac{dE}{dk}\,, \tag{5.9.4'}$$

care este egală cu viteza electronului v.

Să analizăm acum electronul care se află în câmpul periodic al rețelei cristaline şi să presupunem că asupra lui acționează o forță $\vec{F}$. Dacă forța $\vec{F}$ este suficient de mică, astfel încât $F\cdot a \ll E_g$, unde a este constanta rețelei cristaline iar E_g este lărgimea benzii energetice interzise, atunci forța $\vec{F}$ nu va determina tranziții ale electronului între diferite benzi energetice, ci va produce numai o modificare a vectorului de undă $\vec{k}$. Cum legea conservării energiei este valabilă şi în cazul valorilor medii pătratice ale mărimilor cuantice rezultă că putem presupune că legea conservării energiei electronului din cristal va avea forma,

$$\frac{dE}{dt} = \vec{v}\cdot\vec{F}\,, \tag{5.9.5}$$

unde $\vec{v}$ este viteza electronului, definită prin egalitatea (5.9.4), iar $E = E(\vec{k})$ este energia electronului din banda energetică în care el se mişcă. Egalitatea (5.9.5) arată că lucrul mecanic al forței $\vec{F}$, în unitatea de timp, este egal cu viteza de variație a energiei electronului $E = E(\vec{k})$. Cum energia electronului depinde de vectorul de undă $\vec{k}$, rezultă că putem scrie,

$$\frac{dE}{dt}=\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial E}{\partial k_i}\cdot\frac{dk_i}{dt}=\nabla_k E(\vec{k})\cdot\frac{d\vec{k}}{dt}, \tag{5.9.6}$$

unde i=1,2,3 sau i=x,y,z. Ținând cont de relația (5.9.4), ultima relație se poate scrie sub forma,

$$\frac{dE(\vec{k})}{dt}=\vec{v}\cdot\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}. \tag{5.9.7}$$

Comparând (5.9.5) cu (5.9.7) rezultă că,

$$\vec{v}\cdot\left(\vec{F}-\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}\right)=0, \tag{5.9.8}$$

şi cum $\vec{v}\neq 0$, rezultă că,

$$\vec{F}=\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}=\frac{d\vec{P}}{dt}. \tag{5.9.9}$$

Din această relație putem observa că în câmpul periodic al rețelei cristaline cvasiimpulsul electronului $\vec{P}=\hbar\vec{k}$, din ecuația de mişcare (5.9.9), are acelaşi rol pe care îl are impulsul electronului liber. Accelerația electronului, înțeleasă în sensul variației vitezei cuantice medii $\vec{v}$, va fi dată de relația,

$$\vec{a}=\frac{d\vec{v}}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\nabla_k E\right)=\frac{1}{\hbar}\cdot\frac{d}{dt}\left(\frac{dE}{d\vec{k}}\right). \tag{5.9.10}$$

Cum $(dE/d\vec{k})$ depinde numai de vectorul de undă $\vec{k}$ rezultă că,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dE}{d\vec{k}}\right)=\frac{d}{d\vec{k}}\left(\frac{dE}{d\vec{k}}\right)\cdot\frac{d\vec{k}}{dt}=\left(\frac{d}{d\vec{k}}\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right),\frac{d}{d\vec{k}}\left(\frac{\partial E}{\partial k_y}\right),\frac{d}{d\vec{k}}\left(\frac{\partial E}{\partial k_z}\right)\right)\cdot\frac{d\vec{k}}{dt}. \tag{5.9.11}$$

Din relațiile (5.9.10) şi (5.9.11) se poate scrie, pe scurt,

$$\vec{a}=\frac{d\vec{v}}{dt}=\frac{1}{\hbar}\cdot\frac{d^2E}{d\vec{k}^2}\cdot\frac{d\vec{k}}{dt}. \tag{5.9.12}$$

Derivata a doua în raport cu vectorul de undă $\vec{k}$ se poate scrie sub forma,

$$\frac{d^2E}{d\vec{k}^2}=\begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2E}{\partial k_x^2} & \dfrac{\partial^2E}{\partial k_y\partial k_x} & \dfrac{\partial^2E}{\partial k_z\partial k_x} \\ \dfrac{\partial^2E}{\partial k_x\partial k_y} & \dfrac{\partial^2E}{\partial k_y^2} & \dfrac{\partial^2E}{\partial k_z\partial k_y} \\ \dfrac{\partial^2E}{\partial k_x\partial k_z} & \dfrac{\partial^2E}{\partial k_y\partial_z} & \dfrac{\partial^2E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}. \qquad (5.9.13)$$

Din (5.9.13) se observă că $d^2E/d\vec{k}^2$ generează o mărime formată din derivate de ordinul doi ale energiei în raport cu vectorul de undă $\vec{k}$. Astfel, $d^2E/d\vec{k}^2$ formează un tensor de rangul doi cu componentele $\partial^2E/\partial k_i\partial k_j$, unde i,j=1,2,3 sau i,j = x,y,z. Cum ordinea de derivare nu afectează valorile derivatelor parțiale $\partial^2E/\partial k_i\partial k_j$, rezultă că,

$$\frac{\partial^2E(\vec{k})}{\partial k_i\partial k_j}=\frac{\partial^2E(\vec{k})}{\partial k_j\partial k_i}$$

şi deci, tensorul de rangul doi (5.9.13), este un tensor simetric. Notăm cu $(\partial^2E/\partial\vec{k}^2)^{-1}$ matricea inversă a tensorului din (5.9.13) şi înmulțind cu ea la stânga relația (5.9.12), rezultă,

$$\vec{F}=\hbar^2\cdot\left(\frac{d^2E}{d\vec{k}^2}\right)^{-1}\cdot\vec{a}=m^*\cdot\vec{a}. \qquad (5.9.14)$$

Mărimea,

$$m^*=\hbar^2\cdot\left(\frac{d^2E}{d\vec{k}^2}\right)^{-1}, \qquad (5.9.15)$$

joacă un rol similar cu masa din ecuația clasică de mişcare şi se numeşte ***tensorul masei efective***. Aşa cum am văzut mai sus mărimea m^*, în cazul general, este un tensor simetric de rangul doi şi din acest motiv, aşa cum rezultă din (5.9.14), vectorul accelerației nu va mai coincide cu direcția de acțiune a forței $\vec{F}$. Din (5.9.14) putem scrie,

$$\vec{a}=(m^*)^{-1}\cdot\vec{F}, \qquad (5.9.16)$$

şi, de exemplu, pentru componenta accelerației a_x, avem relația,

$$a_x=\frac{F_x}{m_{xx}}+\frac{F_y}{m_{xy}}+\frac{F_z}{m_{xz}}=\sum_{i=1}^{3}\frac{F_i}{m_{xi}};\quad (i=x,y,z), \qquad (5.9.17)$$

care confirmă afirmația de mai sus. În cazul când,

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2E}{d\vec{k}^2}, \tag{5.9.18}$$

este un tensor diagonal avem,

$$a_i = \frac{F_i}{m_i}; \quad (i = x, y, z). \tag{5.9.19}$$

De aici rezultă că vectorul accelerației este colinear cu vectorul forței numai în cazul când tensorul masei efective inverse este un tensor diagonal, adică atunci când direcția de acțiune a forței externe coincide cu una din axele principale ale elipsoidului ce caracterizează suprafața izoenergetică. Pe de altă parte, electronul nu poate fi accelerat decât de o forță exterioară $\vec{F}$, în timp ce forțele interne $\vec{F}_i$ nu pot imprima electronului o accelerație.

Din cele arătate mai sus rezultă că sub acțiunea unei forțe externe, caracteristica dinamică a electronului, care determină reacția sa la forțele aplicate din exterior, este masa efectivă m^* şi nu masa gravitațională obişnuită. Astfel, deşi câmpul intern al rețelei cristaline nu determină o accelerare a electronului el totuşi poate influența mişcarea electronului când din exterior se aplică un câmp. Cu alte cuvinte, în prezența forțelor externe, existența câmpului periodic din interiorul rețelei cristaline se manifestă prin aceea că proprietățile dinamice ale electronului sunt determinate prin masa lui efectivă şi nu prin masa sa gravitațională. Când masa efectivă a electronului este un scalar, vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{F}$ sunt colineari. Chiar şi în acest caz, mişcarea electronului în rețeaua cristalină se poate deosebi substanțial de mişcarea electronului în spațiul liber. De exemplu, când o particulă are o energie care se situează în vecinătatea maximului lui $E(\vec{k})$, aşa cum rezultă din (5.9.15), masa efectivă va fi negativă iar accelerația $\vec{a}$ va fi orientată în sensul opus forței exterioare $\vec{F}$,

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m^*} = -\frac{\vec{F}}{|m^*|}. \tag{5.9.19}$$

Să luăm, ca exemplu, cazul unei forțe cauzate de un câmp electric extern omogen. Forța care acționează asupra electronului va fi,

$$\vec{F} = (-e) \cdot \vec{E} = e_n \cdot \vec{E}, \tag{5.9.20}$$

unde $e_n = -e$ este sarcina electronului, iar accelerația electronului va avea valoarea,

$$\vec{a} = \frac{(-e)}{m^*} \cdot \vec{E} = \frac{(-e)}{-|m^*|} \cdot \vec{E} = \frac{e}{|m^*|} \cdot \vec{E}. \tag{5.9.21}$$

De aici rezultă că accelerația comunicată electronului, în acest caz, este orientată pe direcția

câmpului electric extern ca şi cum electronul ar avea o sarcină pozitivă $e_p = -e_n = e$ şi o masă efectivă pozitivă $m_p^* = -m_n^*$. O astfel de particulă se numeşte ***gol cuantic*** sau, mai simplu, ***gol*** (stare energetică liberă) şi permite descrierea mişcării electronului în vecinătatea maximului benzii energetice permise. Dacă electronul se află în vecinătatea unui minim din banda energetică permisă atunci el va avea masa efectivă $m_n^* = m^* > 0$ şi va fi accelerat în direcţia opusă a câmpului electric aplicat din exterior, aşa cum se întâmplă în mod obişnuit în cazul sarcinilor negative. Prin urmare, la marginea inferioară a benzii de conducţie, când $E(\vec{k}) = E_{min} = E_c$, avem,

$$m_n^* > 0 \quad \text{şi} \quad \vec{a}_n = -\frac{e\vec{E}}{m_n^*}\ , \tag{5.9.22}$$

iar la marginea superioară a benzii de valenţă, când $E(\vec{k}) = E_{max} = E_v$, avem,

$$m_p^* < 0 \quad \text{şi} \quad \vec{a}_p = \frac{e\vec{E}}{m_p^*}, \tag{5.9.23}$$

În figura 5.12a este reprezentată calitativ dependenţa $E = E(\vec{k})$ pentru una din benzile energetice în limitele primei zone Brillouin, iar în figurile 5.12b şi 5.12c sunt prezentate dependenţele $v = v(\vec{k})$ şi $m^* = m^*(\vec{k})$, definite prin relaţiile (5.9.4) şi respectiv, (5.9.15). Cum în vecinătatea lui k =0 dependenţa $E = E(\vec{k})$ are o formă pătratică rezultă că, în acest domeniu, dependenţa $v = v(\vec{k})$ va fi lineară iar masa efectivă $m^* = m^*(\vec{k})$ va fi o mărime pozitivă şi constantă.

Mai departe, spre punctul de inflexiune a curbei $E = E(\vec{k})$, viteza $v = v(\vec{k})$ atinge o valoare maximă, v_{max}, iar masa efectivă tinde la infinit. Dacă ne apropiem de v_{max} dinspre valorile mai mari ale lui k (în valoare absolută), atunci masa efectivă $m^* \to -\infty$. Astfel, în regiunea de mijloc a benzii energetice permise, în vecinătatea lui k, unde $v(\vec{k}) = v_{max}$, masa efectivă a purtătorilor de sarcină este nedeterminată.

Acest lucru nu are însă o importanţă prea mare deoarece toate fenomenele fizice care au loc în semiconductori, metale sau dielectrici sunt determinate de procesele fizice care duc la ocuparea sau eliberarea nivelelor energetice din vecinătatea minimului benzii de conducţie sau din vecinătatea maximului benzii de valenţă. În vecinătatea punctelor M şi N curba $E = E(\vec{k})$ devine practic orizontală, iar $(dE/dk) = 0$ şi, conform relaţiei (5.9.4), viteza electronilor la frontierele zonelor Brillouin este egală cu zero. Tot în aceste puncte masa efectivă a electronilor este finită şi are o valoare negativă.

De aici putem observa că această comportare a electronului în cristal se deosebeşte fundamental de cea a electronului liber. Aşa cum se ştie, în cazul electronului liber, sub acţiunea unei

forțe $\vec{F}$, cresc atât viteza cât şi energia cinetică atâta timp cât asupra lui acționează o forță. În cazul electronului din cristal lucrurile se petrec altfel, deoarece electronul poate avea atât energia cinetică W_c cât şi energia potențială W_p. Dacă electronul din cristal se mişcă sub acțiunea forței $\vec{F}$, atunci o parte din lucrul mecanic al acestei forțe, W, se transformă în energia potențială W_p, iar o altă parte contribuie la creşterea energiei cinetice a electronului cu W_c, astfel că,

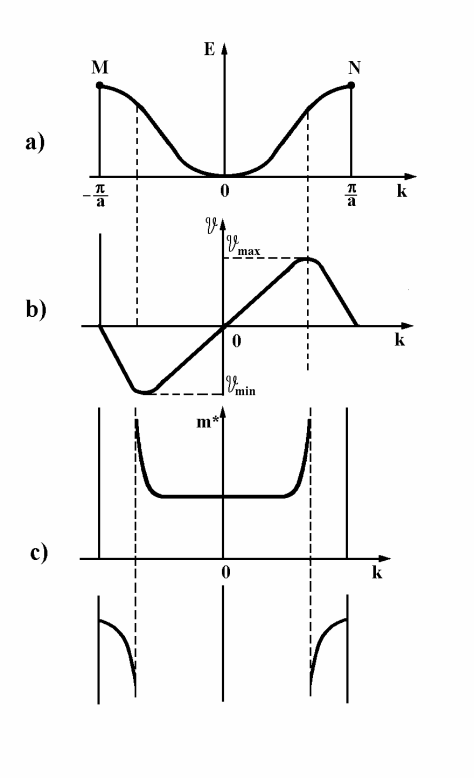


Fig.5.12. Dependența energiei E(k) (a), vitezei v(k) (b) şi a masei efective m^* (c) de vectorul de undă din prima zonă Brillouin în cazul unei benzi energetice permise.

$$W = W_c + W_p .$$

În acest caz energia cinetică şi deci şi viteza electronului vor creşte mai puțin decât în cazul electronului liber. Electronul se mişcă în cristal sub acțiunea forței $\vec{F}$ cu o accelerație mai mică, ca şi cum ar fi mai greu decât electronul liber. Dacă tot lucrul mecanic al forței externe se transformă în energia potențială a electronului, atunci,

$$W = W_p ,$$

şi deci nu va creşte nici viteza şi nici energia cinetică. În aceste condiţii electronul se comportă ca şi cum ar avea o masă infinit de mare. Se poate însă realiza şi situaţia când în timpul mişcării electronului energia lui potenţială creşte atât pe seama lucrului mecanic al forţei externe cât şi pe seama energiei cinetice pe care o avea înainte de începerea acţiunii forţei externe, astfel că,

$$W_p = W + W_c .$$

De aici rezultă că mişcarea electronului în aceste condiţii se va încetini şi se va comporta ca o particulă cu masa efectivă negativă. Aşa se comportă electronii care se află în vecinătatea maximului benzii energetice de valenţă. În cristal se poate însă realiza şi situaţia când în mişcarea electronului sub acţiunea forţei $\vec{F}$ se poate transforma în energia cinetică W_c nu numai lucrul mecanic al forţei externe ci şi energia potenţială W_p, astfel că,

$$W_c = W + W_p .$$

Un astfel de electron va avea atât viteza cât şi energia cinetică mai mari decât un electron liber, care se mişcă sub acţiunea aceleiaşi forţe $\vec{F}$. El se comportă ca şi cum ar fi mai uşor decât electronul liber, având o masă efectivă $m^* < m_0$.

În paragrafele anterioare noi am stabilit că structura periodică a cristalului determină apariţia benzilor energetice permise şi interzise, iar pentru a caracteriza mişcarea purtătorilor de sarcină în benzile energetice permise au fost introduse noţiunile de masă efectivă şi cvasiimpuls care conferă electronilor şi golurilor din cristal semnificaţia de cvasiparticule.

5.10. APROXIMAŢIA ELECTRONILOR SLAB LEGAŢI.

Să analizăm mişcarea electronului în câmpul periodic slab $U(\vec{r})$, adică vom considera pe $U(\vec{r})$ ca o perturbare slabă în mişcarea electronului liber. Cu alte cuvinte, vom presupune că oscilaţiile energiei potenţiale a electronului $U(\vec{r})$ sunt mici în comparaţie cu energia lui cinetică. În continuare descompunem în serie Fourier potenţialul periodic al reţelei cristaline, conform relaţiei,

$$U(\vec{r}) = \sum_{\ell=0} U_\ell e^{i(\vec{g}_\ell \cdot \vec{r})} , \qquad (5.10.1)$$

unde $\vec{g}_\ell$ este un vector al reţelei reciproce ($\vec{g}_\ell = \ell_1\vec{b}_1 + \ell_2\vec{b}_2 + \ell_3\vec{b}_3$, iar ℓ_1, ℓ_2 şi ℓ_3 sunt numere întregi). Fără a restrânge generalitatea problemei putem considera $U_0 = 0$, iar din condiţia ca membrul drept al relaţiei (5.10.1) să fie real, rezultă că,

$$U_{-\ell} = U_\ell^* .$$

În plus, din condiția ca $U(\vec{r})$ să fie o perturbare slabă rezultă că amplitudinile U_ℓ sunt mărimi mici, de ordinul întâi. Mai departe, descompunem în serie Fourier şi factorul periodic din funcția de undă Bloch (5.6.25),

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_h a_h e^{i(\vec{g}_h \cdot \vec{r})}, \tag{5.10.2}$$

unde $\vec{g}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$ este un vector al rețelei reciproce, iar $h = (h_1, h_2, h_3)$ sunt numere întregi. În ecuația Schrödinger pentru electronul din cristal,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k + U(\vec{r})\psi_k = E_k\psi_k, \tag{5.10.3}$$

vom introduce funcția de undă Bloch,

$$\psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}. \tag{5.10.4}$$

Ținând cont de relația,

$$\nabla^2(F \cdot G) = F\nabla^2 G + G\nabla^2 F + 2\nabla F \cdot \nabla G,$$

unde $F = F(\vec{r})$ şi $G = G(\vec{r})$ sunt două funcții oarecare, după ce introducem (5.10.4) în (5.10.3) obținem,

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_k + U(\vec{r}) - \frac{i\hbar}{m}\cdot(\vec{k}\cdot\nabla\varphi_k) = \left(E_k - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\right)\varphi_k(\vec{r}). \tag{5.10.5}$$

Dacă în această ecuație introducem expresiile (5.10.1) şi (5.10.2), pentru $U(\vec{r})$ şi respectiv, $\varphi_k(\vec{r})$, obținem,

$$\begin{aligned} &\frac{\hbar^2}{2m}\sum_h \vec{g}^2 \cdot a_h e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})} + \sum_h\sum_{\ell\neq 0} U_\ell a_h e^{i(\vec{g}_\ell+\vec{g}_h,\vec{r})} + \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m}\sum_h (\vec{k}\cdot\vec{g}_h)a_h e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})} = \left(E_k - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\right)\cdot\sum_h a_h e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})}. \end{aligned} \tag{5.10.6}$$

Termenul cu suma dublă după $h = (h_1, h_2, h_3)$ şi $\ell = (\ell_1, \ell_2, \ell_3)$ din această ecuație se poate scrie sub forma,

$$\sum_h\sum_\ell a_{h-\ell} U_\ell e^{i(\vec{g}\cdot\vec{r})}, \tag{5.10.7}$$

dacă sumarea se face după $(h-\ell)$ şi ℓ. Ținând cont de (5.10.7), ecuația (5.10.6) se poate scrie sub forma,

$$\sum_h \left\{ \frac{\hbar^2}{2m}[\vec{g}_h + 2\vec{k}\cdot\vec{g}_h + \vec{k}^2]\cdot a_h + \sum_\ell a_{h-\ell}U_\ell - E_k a_h \right\} \cdot e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})} = 0 . \qquad (5.10.8)$$

Această ecuație este satisfăcută pentru orice valoare a lui $\vec{r}$ dacă coeficienții lui $e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})}$ sunt egali cu zero, adică,

$$\left[E_k - \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{g}_h + \vec{k})^2 \right] \cdot a_h - \sum_\ell a_{h-\ell}U_\ell = 0, \qquad (5.10.9)$$

unde $h = (h_1, h_2, h_3)$ şi $\ell = (\ell_1, \ell_2, \ell_3)$, iar $h_1, h_2, h_3 = \pm 1, \pm 2, \pm 3\ldots$ şi $\ell_1, \ell_2, \ell_3 = \pm 1, \pm 2, \pm 3\ldots$. Astfel, noi am obținut un sistem infinit de ecuații algebrice lineare cu necunoscutele a_h. Într-o primă aproximație noi am putea lua în considerație un număr finit de ecuații în (5.10.9) şi din condiția de existență a soluțiilor, am obține o ecuație prin egalarea cu zero a determinantului format din coeficienții necunoscutelor. Din această ecuație se poate determina, în principiu, spectrul valorilor proprii ale energiei E_k şi cu aceste valori se poate apoi rezolva sistemul finit de ecuații din care se obțin soluțiile a_h, adică funcția de undă a electronului. Evident, chiar în condițiile în care am cunoaşte coeficienții U_ℓ, adică pentru un câmp periodic dat, obținerea efectivă a soluțiilor este practic imposibilă. Din aceste motive, pentru a determina spectrul energetic al electronilor, vom utiliza metoda perturbațiilor slabe. Să analizăm mai întâi electronul liber, când toți coeficienții $U_\ell = 0$. În acest caz, din ecuațiile (5.10.9), rezultă imediat,

$$E_k - \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{g}_h + \vec{k})^2 = 0 \quad \text{sau} \quad a_h = 0 . \qquad (5.10.10)$$

În plus, pentru electronul liber mai putem scrie,

$$E_k = E_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} \cdot \qquad (5.10.11)$$

Din (5.10.10) şi (5.10.11) rezultă,

$$a_0 \neq 0 \quad \text{şi} \quad a_h = 0, \quad \text{pentru} \quad h=0.$$

Dacă funcția de undă a electronului liber este normată la unitate atunci putem considera $a_0 = 1$. În continuare, să rezolvăm sistemul de ecuații (5.10.9) când coeficienții U_ℓ sunt mărimi mici, de ordinul întâi. Mai departe vom considera că $a_{h\neq 0} \neq 0$ (fapt confirmat prin calcule) sunt tot mărimi mici, de ordinul întâi, în sistemul de ecuații (5.10.9). Luând în considerație numai mărimile de ordinul întâi în

sistemul (5.10.9), reținem în membrul stâng numai termenul cu $h = \ell$ (proporțional cu $a_0 = 1$) şi introducem în locul lui E_k valoarea din (5.10.11). Astfel obținem,

$$a_h = -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{U_h}{\vec{g}^2{}_h + 2(\vec{g}_h \cdot \vec{k})}, (h \neq 0). \tag{5.10.12}$$

Mulțimea coeficienților (5.10.12) determină, în primă aproximație, corecția la funcția de undă a electronului. Pentru a determina energia perturbată a electronului vom presupune că,

$$E_k = E_0 + E' = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + E', \tag{5.10.13}$$

unde E' este o mărime mică de ordinul al doilea. Introducând (5.10.13) şi (5.10.12) în (5.10.9), obținem,

$$E' a_h + U_h = \sum_{\ell \neq 0} a_{h-\ell} U_\ell \,. \tag{5.10.14}$$

Cum $E' a_h$ este o mărime mică, de ordinul al treilea, rezultă că noi putem analiza relația (5.10.14) numai pentru h=0 şi deci,

$$E' = \sum_{\ell \neq 0} a_{-\ell} U_\ell \,, \tag{5.10.15}$$

deoarece $a_0 = 1$ iar $U_o = 0$. Înlocuind sumarea după $\ell = (\ell_1, \ell_2, \ell_3)$ prin sumarea după $-\ell = (-\ell_1, -\ell_2, -\ell_3)$ şi ținând cont că $U_{-\ell} = U_\ell^*$, din relația (5.10.15), rezultă imediat,

$$E' = -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \sum \frac{|U_\ell|^2}{\vec{g}_\ell^2 + 2(\vec{g}_\ell \cdot \vec{k})}. \tag{5.10.16}$$

Din această relație rezultă că $E' \approx |U_\ell|^2$, adică corecția la energia electronului este o mărime mică, de ordinul al doilea, aşa cum s-a afirmat mai sus. În continuare vom analiza o situație interesantă, când numitorul din relațiile (5.10.12) şi (5.10.16) se apropie de zero, adică,

$$\frac{1}{2} \cdot \vec{g}_\ell{}^2 + \vec{g}_\ell \cdot \vec{k} = \vec{g}_\ell \cdot \left(\vec{k} + \frac{1}{2} \cdot \vec{g}_\ell \right) \approx 0 \,. \tag{5.10.17}$$

În aceste condiții atât coeficientul a_h cât şi corecția E' la energia electronului nu vor mai fi nişte mărimi mici şi deci relațiile (5.10.12) şi (5.10.16) nu mai pot fi utilizate. De aici rezultă că dacă vectorul de undă al electronului, $\vec{k}$, satisface condiția (5.10.17), pentru o anumită valoare a vectorului $\vec{g}_\ell$, atunci mişcarea "aproape liberă" a electronului suferă o perturbare puternică. Această perturbare are caracterul unei reflexii de tip Bragg a undei asociate electronului pe planul cristalin

care este perpendicular pe vectorul $\vec{g}_\ell$, deoarece condiția (5.10.17) coincide cu formula lui Bragg pentru reflexia razelor X pe planele cristaline. În acest fenomen este scoasă în evidență, încă odată, natura ondulatorie a electronului care se mişcă în câmpul periodic al rețelei cristaline. Pe de altă parte, se poate remarca uşor că relația (5.10.17) coincide şi cu ecuația (5.8.2), care defineşte planele ce delimitează zonele Brillouin. De aici rezultă că dacă vectorul de undă al electronului, $\vec{k}$, are vârful în vecinătatea frontierei ce delimitează o zonă Brillouin, atunci electronul suferă o reflexie Bragg.

În continuare să analizăm electronul cu vectorul de undă $\vec{k}$, care satisface condiția (5.10.17), pentru o valoare dată a vectorului $\vec{g}_\ell$. Dacă amplitudinea corespunzătoare U_ℓ, din relația (5.10.12), nu este apropiată de zero, atunci coeficientul a_h este mare. În aceste condiții sistemul de ecuații (5.10.9) se reduce numai la două ecuații, care se pot scrie sub forma,

$$\begin{aligned} \left(E_k - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\right)\cdot a_0 &= U_{-\ell}a_\ell, \\ \left[E_k - \frac{\hbar^2}{2m}\cdot(\vec{k}+\vec{g}_h)^2\right]\cdot a_\ell &= U_\ell a_0. \end{aligned} \tag{5.10.18}$$

Sistemul de ecuații lineare şi omogene (5.10.18), pentru coeficienții a_0 şi a_ℓ, are soluții diferite de zero dacă determinantul coeficienților este diferit de zero, adică,

$$\left(E_k - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\right)\cdot\left[E_k - \frac{\hbar^2(\vec{k}+\vec{g}_\ell)^2}{2m}\right] - |U_\ell|^2 = 0\,. \tag{5.10.19}$$

Rezolvând această ecuație în raport cu E_k şi ținând cont de (5.10.17) se obține,

$$E_k = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} \pm |U_\ell|\,. \tag{5.10.20}$$

Astfel, pentru valori ale lui $\vec{k}$, care satisfac condiția de interferență (5.10.17), energia suferă un salt egal cu $2U_\ell$. Pentru simplitate, să analizăm cazul unidimensional, când $g_\ell = \frac{2\pi}{a}\cdot\ell$ $(\ell = 1,2,3,\ldots)$ şi condiția (5.10.17) se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2\cdot\ell^2 \pm k\cdot\frac{2\pi}{a} = 0\,,$$

de unde rezultă,

$$k = k_\ell = \pm\ \frac{\pi}{a}\cdot\ell\,; \quad (\ell = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots)\,. \tag{5.10.21}$$

În figura 5.13 este reprezentată schematic dependența energiei E_k de vectorul de undă k în cazul unidimensional. Pentru valori ale lui k, mai îndepărtate de $k_\ell = \pm\frac{\pi}{a}\cdot\ell$, corecția $|U_\ell|$ la energia electronilor este mică (de ordinul doi), adică putem considera că,

$$E_k = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\ .$$

Pentru $k = k_\ell = \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{2\pi}{a}, \pm\frac{3\pi}{a}, \ldots$, în spectrul energetic al electronului, apar benzi energetice interzise, cu lărgimile $2|U_1|$, $2|U_2|$, $2|U_3|, \ldots$ Astfel, spectrul energetic al electronilor are un caracter de benzi, adică intervalele de energii permise sunt separate între ele prin intervale de energii interzise. În plus, legea de dispersie a energiei electronilor are o comportare aproape parabolică (Fig.5.13) şi, conform relației $E(k) = E(k+\vec{g})$, în limitele fiecărei benzi energetice permise, energia electronilor este o funcție periodică de vectorul de undă (curbele care se întind de o

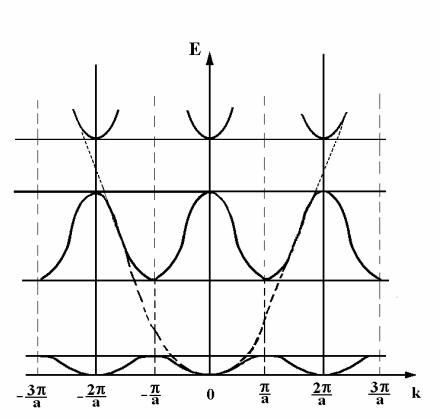


Fig.5.13. Legea de dispersie a energiei electronilor din cristal în aproximația electronilor slab legați.

parte şi de alta a parabolei din figura 5.13).

Această observație ne permite să analizăm numai benzile energetice din prima zonă Brillouin, adică pentru $-\pi/a \le k \le \pi/a$. În figura 5.13 se recunoaşte parabola corespunzătoare electronilor liberi (curba $E = \hbar^2\vec{k}^2/2m$), marcată prin linie întreruptă, modificată de câmpul cristalin pentru valori ale lui k, apropiate de fețele zonelor Brillouin. Se poate observa că influența câmpului cristalin nu modifică practic caracterul de mişcare liberă a electronului pentru valori ale lui k mai îndepărtate de $\ell\cdot\pi/a$.

Această reprezentare a energiei $E_k = E(\vec{k})$ în funcție de vectorul de undă este cunoscută sub denumirea de ***schemă extinsă a energiei***. Aşa cum s-a arătat mai sus, pe baza proprietății de

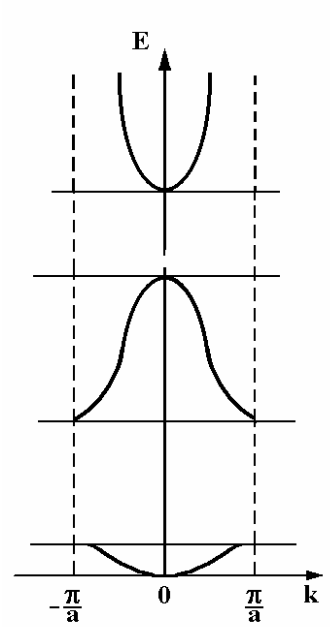


Fig.5.14. Schema redusă a legii de dispersie pentru energia electronilor.

periodicitate $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{g})$, se poate construi şi aşa numita ***schemă redusă a legii de dispersie***, prin deplasarea tuturor porțiunilor curbelor E_k, din celelalte zone Brillouin în prima zonă cu un vector al rețelei reciproce. În figura 5.14 este ilustrată schema redusă a legii de dispersie.

5.11. APROXIMAȚIA ELECTRONILOR STRÂNS LEGAȚI.

În paragraful anterior noi am presupus că potențialul periodic $U(\vec{r})$ acționează asupra electronului din cristal ca o perturbare slabă şi că numai atunci când este satisfăcută condiția de interferență (5.10.17), mişcarea electronului suferă o perturbare puternică. O astfel de analiză a mişcării electronului în cristal este justificată numai când energia cinetică a electronului este mult mai mare decât oscilațiile energiei potențiale $U(\vec{r})$.

Această situație se poate realiza, de exemplu, în cazul când cristalul este iradiat cu electroni a căror energie este de ordinul a câteva sute de eV. Pe de altă parte, conform teoremei virialului (vis, vires - forță, în latină), energie cinetică medie în atom, moleculă sau în cristal trebuie să

fie comparabilă cu amplitudinea de variație a energiei potențiale. De aici rezultă că aproximația electronilor liberi, pentru mişcarea electronului în cristal, are mai mult un caracter calitativ.

Am putea aborda rezolvarea acestei probleme şi dintr-un alt punct de vedere şi anume să considerăm că starea energetică a electronilor din atomul liber este perturbată slab în urma formării cristalului din atomi. Evident această aproximație, care mai este numită şi ***aproximația electronilor strâns legați***, se justifică mai bine numai pentru electronii care se află pe nivelele mai adânci ale electronilor din atom, adică pentru acei electroni care interacționează mai slab cu atomii din nodurile vecine ale rețelei cristaline. Atât metoda electronilor aproape liberi cât şi metoda electronilor strâns legați nu pot fi utilizate pentru a evalua cantitativ spectrul energetic şi funcțiile de undă ale electronilor din banda de conducție. Esențial rămâne însă faptul că ambele metode dau argumente suficiente pentru a trage concluzii generale corecte cu privire la mişcarea electronilor în cristale. În continuare ne vom opri, mai în detaliu, asupra metodei electronilor strâns legați.

Să notăm cu $\psi_0(\vec{r})$ funcția de undă a electronului care se află în starea s a atomului izolat şi care satisface ecuația Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_0 + U_0(\vec{r})\psi_0 = E_0\psi_0, \tag{5.11.1}$$

unde $U_0(\vec{r})$ este câmpul potențial cu simetrie sferică a ionului izolat (în cazul metalelor) sau a atomului neutru (în semiconductor, când electronul de conducție din cristal este în "exces"), iar E_0 reprezintă energia corespunzătoare stării electronului în ion sau atom. În plus vom considera că funcția de undă $\psi_0(\vec{r})$ satisface condiția de normare la unitate,

$$\int \psi_0^* \psi_0 d\tau = 1. \tag{5.11.2}$$

Dacă presupunem că funcția de undă a electronului din atomul liber, care acum se află în nodul $\vec{r}_n$ al rețelei cristaline, este $\psi_0(\vec{r} - \vec{r}_n)$ şi ținând cont de faptul că cele N noduri ale rețelei cristaline ideale sunt identice rezultă că starea electronului cu nivelul energetic E_0 are gradul de degenerare N (fără a ține cont de spin). Sub influența interacțiunii electronului cu ceilalți atomi din rețeaua cristalină degenerarea nivelului E_0 se va ridica (cel puțin parțial) şi se va desface într-o bandă energetică. Aşa cum se ştie din teoria perturbațiilor, funcția de undă în aproximația de ordin zero este dată de o combinație lineară a funcțiilor de undă pentru stările degenerate, adică,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_n),$$

unde coeficienții C_n vor fi determinați din condiția ca această funcție să fie o funcție de undă de tip Bloch. Se poate însă observa imediat că pentru aceasta este suficient să considerăm,

$$C_n = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_n), \tag{5.11.3}$$

şi deci,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_n) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_n) . \qquad (5.11.4)$$

Pentru a ne convinge că (5.11.4) este o funcție Bloch, putem scrie,

$$\psi(\vec{r}) = \left\{ \sum_n \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_n) \exp(i\vec{k}, \vec{r}_n - \vec{r}) \right\} \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) , \qquad (5.11.5)$$

şi să arătăm că factorul lui $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ este o funcție periodică, adică rămâne invariantă la simetria de translație a rețelei cristaline. Dacă în paranteza acoladă din (5.11.5) introducem $(\vec{r} + \vec{r}_m)$ în loc de $\vec{r}$, obținem,

$$\sum_n \psi_0(\vec{r} + \vec{r}_m - \vec{r}_n) \exp(i\vec{k}, \vec{r}_n - \vec{r} - \vec{r}_m) .$$

Înlocuind în această expresie $\vec{r}_n - \vec{r}_m = \vec{r}_\ell$ şi schimbând sumarea după n în sumarea după $\ell = n - m$, obținem,

$$\sum_\ell \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_\ell) \exp(i\vec{k}, \vec{r}_\ell - \vec{r}) .$$

Se poate uşor arăta că această expresie coincide cu (5.11.5), care rămâne astfel invariantă la simetria de translație. În plus, datorită faptului că funcțiile de undă atomice scad exponențial cu distanța rezultă că funcția de undă a electronului în cristal (5.11.4) va avea în vecinătatea nodului $\vec{r}_n$ din rețeaua cristalină o comportare de forma,

$$\psi(\vec{r}) = \text{const.}\psi_0(\vec{r} - \vec{r}_n), \qquad (5.11.6)$$

adică o comportare asemănătoare cu cea a funcției atomice pentru nodul rețelei $\vec{r}_n$.

Dacă $U(\vec{r})$ este potențialul cristalin selfconsistent, care acționează asupra electronului, atunci ecuația unielectronică Schrödinger va avea forma,

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\vec{r})\psi = E(\vec{k})\psi , \qquad (5.11.7)$$

unde $E(\vec{k})$ este valoarea proprie a energiei electronului care se mişcă în cristal. Înmulțind la stânga ambii membri din ecuația (5.11.7) cu ψ^* şi integrând pe tot volumul cristalului, obținem,

$$E(\vec{k}) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int \psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} . \qquad (5.11.8)$$

În continuare vom calcula energia electronului $E(\vec{k})$ în ipoteza că funcția de undă $\psi(\vec{r})$ are forma (5.11.4). Dacă facem notația $\vec{\rho}_n = \vec{r} - \vec{r}_n$ şi ținem cont de ecuația lui Schrödinger (5.11.1), atunci putem scrie,

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \sum_n \psi_0(\vec{\rho}_n) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_n) = \\ = E_0 \sum_n \psi_0(\vec{\rho}_n) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_n) + [U(\vec{r}) - U_0(\vec{\rho}_n)] \sum_n \psi_o(\vec{\rho}_n) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_n). \tag{5.11.9}$$

Introducând această expresie în (5.11.8) şi ținând cont de faptul că,

$$\psi^*(\vec{r}) = \sum_m \psi_0^*(\vec{\rho}_m) \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}_m),$$

putem scrie,

$$E = E_0 + \frac{\sum_m \sum_n \exp[i(\vec{k}, \vec{r}_n - \vec{r}_m)] \int \psi_0^*(\vec{\rho}_m)[U(\vec{r}) - U_0(\vec{\rho}_n)]\psi_0(\vec{\rho}_n) d\tau}{\sum_m \sum_n \exp[i(\vec{k}, \vec{r}_n - \vec{r}_m)] \int \psi_0^*(\vec{\rho}_m)\psi_o(\vec{\rho}_n) d\tau}. \tag{5.11.10}$$

Ținând cont de faptul că toate nodurile rețelei cristaline sunt identice rezultă că atât numărătorul cât şi numitorul expresiei (5.11.10) nu vor depinde separat de $\vec{r}_m$ sau $\vec{r}_n$ ci numai de poziția relativă a nodurilor din rețeaua cristalină, adică de diferența $\vec{r}_m - \vec{r}_n$. Din aceste motive, putem considera m=0 (adică $\vec{r}_m = 0$ şi deci $\vec{\rho}_m = \vec{r}$), iar sumarea după m, atât la numărătorul cât şi la numitorul expresiei (5.11.10), se poate înlocui prin înmulțirea cu numărul nodurilor din rețeaua cristalină $N = N_1N_2N_3$. Astfel, obținem,

$$E = E_0 + \frac{\sum_n \exp[i(\vec{k}, \vec{r}_n)] \int \psi_0^*(\vec{r})[U(\vec{r}) - U_0(\vec{\rho}_n)]\psi_0(\vec{\rho}_n) d\tau}{\sum_n \exp[i(\vec{k}, \vec{r}_n)] \int \psi_0^*(\vec{r})\psi_o(\vec{\rho}_n) d\tau}. \tag{5.11.11}$$

În continuare vom presupune că funcțiile de undă atomice, ψ_0, scad atât de repede cu distanța încât se poate neglija suprapunerea lor chiar şi pentru nodurile vecine ale rețelei cristaline, adică,

$$\int \psi_0^*(\vec{r})\psi_0(\vec{\rho}_n) d\tau = \begin{cases} 0, & \text{pentru} \quad n \neq 0, \\ 1, & \text{pentru} \quad n = 0. \end{cases} \tag{5.11.12}$$

Astfel, integrala de la numărătorul expresiei (5.11.11), pentru n=0, se poate scrie sub forma,

$$\int \psi_0^*(\vec{r})[U(\vec{r}) - U_0(\vec{r})]\psi_0(\vec{r})d\tau = \int |\psi_0(\vec{r})|^2 [U(\vec{r}) - U_0(\vec{r})]d\tau = -C < 0 \,. \quad (5.11.13)$$

Valoarea negativă a integralei din (5.11.13) se poate se poate explica într-o oarecare măsură astfel. În figura 5.15, prin linie plină, este ilustrată dependența potențialului din atomul izolat, $U_0(\vec{r})$, iar prin linie punctată este ilustrat potențialul selfconsistent, $U(\vec{r})$, din interiorul rețelei cristaline.

Dacă se face ipoteza plauzibilă că interacțiunea dintre atomi determină o micşorare a barierelor de potențial pentru electroni, aşa cum se arată în figura 5.15, atunci paranteza pătrată din integrala (5.11.13) va fi peste tot negativă şi deci şi valoarea integralei va fi tot negativă.

Cu toate că noi am neglijat suprapunerea funcțiilor de undă atomice pentru diferite noduri ale rețelei cristaline vom lua totuşi în considerație integralele de la numărătorul expresiei (5.11.13) pentru $n \neq 0$, în cazul nodurilor vecine de ordinul întâi, adică pentru $n = n_o$.

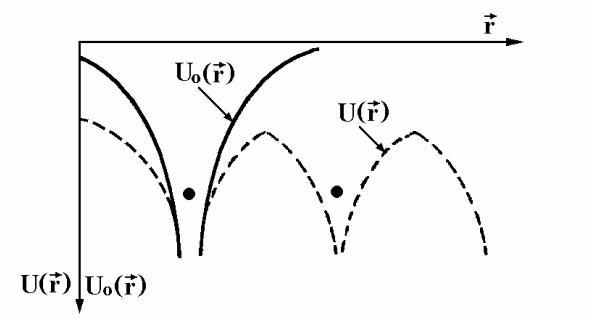


Fig.5.15. Reprezentarea schematică a potențialului $U_o(r)$ din atomul liber şi a potențialului selfconsistent $U(r)$ din interiorul rețelei cristaline.

Într-adevăr, cu toate că funcția $\psi_0(\vec{\rho}_{n_o})$ are o valoare mică în vecinătatea nodurilor de ordinul întâi, aceasta poate fi compensată de valoarea mare a diferenței $[U(\vec{r}) - U_0(\vec{\rho}_{n_0})]$. Prin urmare putem scrie,

$$\int \psi_0^*(\vec{r})[U(\vec{r}) - U_0(\vec{\rho}_{n_0})]\psi_0(\vec{\rho}_{n_0})d\tau = -A_{n_0} \,. \quad (5.11.14)$$

Valoarea negativă a integralei (5.11.14) se poate explica la fel ca în cazul integralei (5.11.13). Comparând relațiile (5.11.11)-(5.11.14), rezultă imediat,

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - \sum_{n_0} A_{n_0} \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{n_0})] \,. \quad (5.11.15)$$

Dacă funcția de undă $\psi_0(\vec{r})$ descrie starea s a electronului în atom, atunci A_{n_0} va depinde numai de distanța dintre atomul ales ca origine până la atomii (în număr de n_0) de pe prima sferă de coordinație. Cum pozițiile atomilor sunt absolut echivalente rezultă că $A_{n_0} = A = \text{const.}$ De exemplu, în cazul rețelei cubice simple fiecare atom este înconjurat de 6 vecini de ordinul întâi şi deci,

$$\sum_{n_0} A_{n_0} \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r}_{n_0})] = 2A[\cos(ak_x)+\cos(ak_y)+\cos(ak_z)]. \qquad (5.11.16)$$

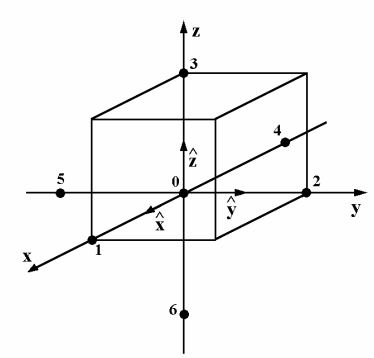


Fig.5.16. Atomul de referință şi cei şase vecini de ordinul întâi în cazul unei rețele cubice simple.

Această relație rezultă imediat dacă considerăm atomul de referință în centrul unui sistem de axe drept, ca în figura 5.16, şi marcând cu cerculeţe pline cei şase vecini de ordinul întâi de pe prima sferă de coordinație, atunci coordonatele lor vor fi,

$$\vec{r}_1 = a\hat{x};\quad \vec{r}_2 = a\hat{y};\quad \vec{r}_3 = a\hat{z};\quad \vec{r}_4 = -a\hat{z};\quad \vec{r}_5 = -a\hat{y};\quad \vec{r}_6 = -a\hat{z}. \qquad (5.11.17)$$

iar vectorul de undă al electronului,

$$\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}\,. \qquad (5.11.18)$$

Din relațiile (5.11.17) şi (5.11.18) rezultă imediat,

$$\vec{k}\cdot\vec{r}_1 = ak_x;\quad \vec{k}\cdot\vec{r}_2 = ak_y;\quad \vec{k}\cdot\vec{r}_3 = ak_z;$$

$$\vec{k}\cdot\vec{r}_4 = -ak_x;\quad \vec{k}\cdot\vec{r}_5 = -ak_y;\quad \vec{k}\cdot\vec{r}_6 = -ak_z.$$

şi deci,

$$\sum_{n_0=1}^{6} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} = (e^{iak_x} + e^{-iak_x}) + (e^{iak_y} + e^{-iak_y}) + (e^{iak_z} + e^{-iak_z}) =$$

$$= 2\cdot[\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)].$$

unde a este constanta rețelei cristaline. Astfel, relația (5.11.15) va avea forma,

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - 2A\cdot[\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)]\,. \qquad (5.11.19)$$

În cazul unei rețele cubice cu volum centrat, fiecare atom este înconjurat de opt vecini de ordinul întâi, aflați pe prima sferă de coordinație cu raza egală cu a. Procedând la fel ca mai sus, obținem,

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - 8A\cdot\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_z}{2}\right). \qquad (5.11.20)$$

În mod similar, în cazul unei rețele cubice cu fețe centrate, energia electronului va fi dată de expresia,

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - 4A\cdot\left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + \right.$$
$$\left. + \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_z}{2}\right)\right]. \qquad (5.11.21)$$

Din relațiile (5.11.19), (5.11.20) şi (5.11.21) rezultă că în urma formării cristalului din atomii liberi, energia electronului din atomul liber, E_0, datorită interacțiunilor cu atomii din nodurile rețelei cristaline scade cu mărimea C şi apoi se despică într-o bandă energetică, în limitele căreia energia electronului depinde periodic de componentele vectorului de undă $\vec{k}$. Fiecare nivel energetic al electronilor din atomul liber, atunci când se formează cristalul, va fi supus unei astfel de despicări. Acest efect de despicare este mai pronunțat pentru electronii de pe orbitele periferice ale electronilor din atom şi este mai slab pentru nivelele energetice mai adânci (Fig.5.17). Lărgimea benzilor energetice permise, aşa cum vom vedea în continuare, este proporțională cu A, adică este determinată în mare măsură de suprapunerea funcțiilor de undă atomice $\psi_0(\vec{r})$ ale atomilor vecini.

Pentru electronii de valență de pe orbitele periferice ale atomilor această suprapunere este mare astfel că lărgimea benzilor energetice permise poate atinge câțiva eV, adică este de acelaşi ordin sau uneori poate chiar depăşi distanța dintre nivelele energetice corespunzătoare ale atomilor liberi.

De aici rezultă că metoda legăturilor tari, care a fost dezvoltată mai sus, nu se poate utiliza într-o astfel de situație. Pentru electronii de pe orbitele interne ale atomilor această despicare este foarte mică. De exemplu, pentru electronii K din rețeaua metalului de Na, despicarea este de ordinul a $2\cdot10^{-19}\,eV$, astfel că nivelul rămâne practic neschimbat în urma formării cristalului din atomii liberi.

Să vedem în continuare cum putem descrie mişcarea electronului în rețeaua cristalină din punctul de vedere al aproximației legăturilor tari. În atomul izolat electronul se poate afla un timp îndelungat pe nivelul staționar E_0. Când sunt apropiați atomii şi se formează rețeaua cristalină, electronul va avea posibilitatea ca prin efect tunel să treacă de la un nod al rețelei la altul vecin. Astfel, nivelul energetic discret E_0, datorită interacțiunilor dintre orbitele periferice ale atomilor, se va despica într-o bandă energetică ΔE care este legată de timpul τ cât electronul se află în vecinătatea unui nod al rețelei prin relația de incertitudine $\Delta E \cdot \tau = \hbar$. Pentru electronii de pe

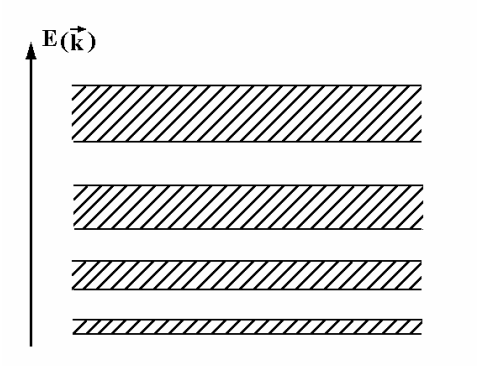


Fig.5.17. Despicarea în benzi energetice a nivelelor energetice discrete ale atomului.

orbitele periferice ale atomului $\Delta E \approx 1eV$ şi corespunzător, vom avea $\tau \approx 10^{-15} s$, în timp ce, pentru electronii K din Na, când $\Delta E \approx 2 \cdot 10^{-19}$, electronul poate trece de la un nod al rețelei la altul într-un interval de timp mult mai mare (în acest caz $\tau = 1$ oră).

Să analizăm mişcarea electronului într-un câmp potențial periodic, pentru o rețea cubică simplă. Dacă în relația (5.11.19) alegem ca nivel de referință a energiei electronului $(E_0 - C)$, atunci putem scrie,

$$E(\vec{k}) = -2A \cdot [\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)]. \qquad (5.11.22)$$

unde am considerat $(E_0 - C) = 0$. Din această relație se poate observa că energia electronului în vecinătatea lui $k_x = k_y = k_z = 0$, adică în centrul zonei Brillouin, are valoarea minimă $E_{min} = -6A$, iar în $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$, adică în vârfurile cubului zonei Brillouin, va avea valoarea maximă $E_{max} = 6A$.

Astfel, în cazul rețelei cubice simple lărgimea benzii energetice permise va fi

$\Delta E = E_{max} - E_{min} = 12A$. Pentru valori mici ale vectorului de undă $\vec{k}$, atunci când sunt satisfăcute inegalitățile, $ak_x \ll 1$, $ak_y \ll 1$, şi $ak_z \ll 1$, putem descompune funcțiile cosinus din (5.11.22) în serie Taylor şi, neglijând termenii de ordin superior, vom avea,

$$E(\vec{k}) = -2A\left[\left(1-\frac{(ak_x)^2}{2}\right)+\left(1-\frac{(ak_y)^2}{2}\right)+\left(1-\frac{(ak_z)^2}{2}\right)\right] = \\ = -6A + Aa^2\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = E_{min} + Aa^2\vec{k}^2. \qquad (5.11.23)$$

Astfel, pentru valori mici ale vectorului de undă $\vec{k}$, la fel ca în cazul legăturilor slabe, energia electronului nu depinde de orientarea lui $\vec{k}$ şi este proporțională cu $\vec{k}^2$.

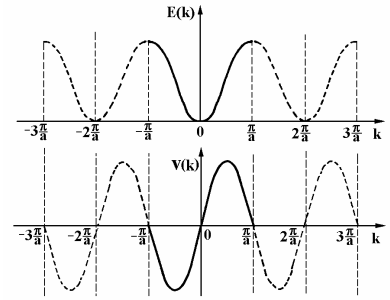


Fig.5.18. Dependența energiei E(k) şi a vitezei v(k) de vectorul de undă în cazul unidimensional.

Masa efectivă scalară a electronului la marginea inferioară a benzii energetice permise va fi,

$$m_n^*(0) = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=o}} = \frac{\hbar^2}{2a^2A} = \frac{6\hbar^2}{a^2\Delta E}. \qquad (5.11.24)$$

De aici se poate observa că electronul are o masă efectivă pozitivă la marginea inferioară a benzii energetice permise şi, dacă ținem cont că pentru majoritatea cristalelor a=const., atunci rezultă că masa efectivă a electronului este invers proporțională cu lărgimea benzii energetice permise.

La marginea superioară a benzii energetice permise vectorul de undă va avea componentele,

$$\frac{\pi}{a} - k_x = k'_x; \quad \frac{\pi}{a} - k_y = k'_y; \quad \frac{\pi}{a} - k_z = k'_z.$$

şi, considerând $ak'_x < 1$, $ak'_y < 1$, şi $ak'_z < 1$, putem scrie,

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= -2A\cdot[\cos(\pi - ak'_x) + \cos(\pi - ak'_y) + \cos(\pi - ak'_z)] = \\ &= 2A\cdot[\cos(ak'_x) + \cos(ak'_y) + \cos(ak'_z)] = \\ &= 6A - Aa^2(k'^2_x + k'^2_y + k'^2_z) = E_{max} - Aa^2\vec{k}'^2. \end{aligned} \tag{5.11.25}$$

La fel ca mai sus, pentru masa efectivă a electronului la marginea superioară a benzii energetice permise, vom avea,

$$m^*_n(\pi/a) = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2E}{dk'^2}\right)_{\vec{k}'=0}} = -\frac{\hbar^2}{2Aa^2} = -\frac{2\hbar^2}{a^2\Delta E}. \tag{5.11.26}$$

De aici rezultă că la marginea superioară a benzii energetice permise masa efectivă a electronului este negativă. Prin urmare, masa efectivă a golului va fi,

$$m^*_p(\pi/a) = -m^*_n(\pi/a) = \frac{\hbar^2}{2a^2A} = \frac{6\hbar^2}{a^2\Delta E}. \tag{5.11.27}$$

Din cele arătate mai sus rezultă că suprafețele izoenergetice din spațiul $\vec{k}$, atât în centrul zonei Brillouin $(k_x = k_y = k_z = 0)$ cât şi în vârfurile cubului $(\pm k_x = \pm k_y = \pm k_z = \pi/a)$ vor avea o formă sferică. În domeniul valorilor intermediare ale energiei, suprafețele izoenergetice vor avea o formă mai complicată. Prin urmare, pentru valori ale energiei, mai îndepărtate de marginile benzilor energetice permise, comportarea electronilor strâns legați se deosebeşte esențial de comportarea electronilor cvasiliberi. Utilizând relațiile (5.9.4) şi (5.11.22), pentru viteza medie cuantică a electronului în spațiul $\vec{k}$, putem scrie (Fig.5.18),

$$\vec{v} = \frac{2aA}{\hbar}\cdot[\hat{x}\cdot\sin(ak_x) + \hat{y}\cdot\sin(ak_x) + \hat{z}\cdot\sin(ak_z)], \tag{5.11.28}$$

unde aici $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, sunt versorii axelor k_x, k_y, k_z. Din formula (5.11.28) remarcăm faptul că viteza electronului depinde nu numai de valoarea absolută a vectorului de undă ci şi de orientarea lui. Tot din relația (5.11.28) mai rezultă că, atât la marginea inferioară cât şi la marginea superioară a benzii energetice permise, viteza electronului este egală cu zero.

5.12. NIVELE ENERGETICE LOCALE.

În paragrafele anterioare noi am analizat spectrul energetic al purtătorilor de sarcină într-un cristal ideal cu o dispunere perfect ordonată a atomilor în nodurile rețelei cristaline. Aşa cum se ştie, cristalele reale pot avea diferite tipuri de defecte structurale. Cel mai răspândit tip de defecte

structurale în semiconductori îl constituie impuritățile care se introduc special în scopul de a modifica rezistivitatea sau tipul conducției electrice. Prezența acestor impurități va determina o influență puternică asupra mişcării purtătorilor de sarcină şi va cauza o perturbare a spectrului energetic. În acest caz, găsirea funcțiilor de undă şi a spectrului energetic al electronilor se poate realiza prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger (5.11.7) în care, pe lângă potențialul periodic $U(\vec{r})$, se introduce şi un potențial de perturbare $W(\vec{r})$, localizat într-o regiune mică v_R, din vecinătatea defectului. Astfel, în acest caz ecuația Schrödinger va avea forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) + W(\vec{r})\right]\psi_k^L(\vec{r}) = E_L(\vec{k})\psi_k^L(\vec{r}). \qquad (5.12.1)$$

Dacă rezolvăm această ecuație prin metodele obişnuite ale teoriei perturbațiilor, atunci funcția de undă $\psi_k^L(\vec{r})$, care caracterizează stările locale, se poate reprezenta sub forma,

$$\psi_k^L(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k \Phi(\vec{r}-\vec{R})\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})], \qquad (5.12.2)$$

unde $\Phi(\vec{r}-\vec{R})$ este o funcție Vannier care este diferită de zero numai într-un volum mic, v_R, din vecinătatea punctului $\vec{R}$. Tot din rezolvarea ecuației (5.12.1) se poate determina şi spectrul energetic al stărilor locale. Din teorie rezultă că dacă peste câmpul periodic al cristalului se suprapune perturbarea locală $W(\vec{r})$, atunci unul din nivelele energetice de la marginea superioară a benzii energetice permise se desprinde şi coboară în jos dacă $W<0$, iar dacă $W>0$, atunci se desprinde şi urcă în sus un nivel de la marginea superioară a benzii energetice permise. Prin urmare, nivelul energetic $E_L(\vec{k})$, în urma acțiunii câmpului local $W(\vec{r})$, se va situa în banda energetică interzisă.

Din cele arătate mai sus rezultă că prezența defectelor structurale (vacanțe, impurități, dislocații sau alte tipuri de defecte, care perturbă ordinea ideală a rețelei cristaline) determină apariția unor stări energetice permise în banda energetică interzisă (Fig.5.19). Rezolvarea ecuației (5.12.1), pentru o formă concretă a potențialului de perturbare, prezintă o serie de dificultăți deoarece trebuie găsită mai întâi forma potențialului selfconsistent $U(\vec{r})$. Pentru a înlătura aceste dificultăți s-a propus "***metoda masei efective***", care constă în a considera în cazul electronului din cristal ecuația lui Schrödinger pentru electronul liber, dar în care, în loc de masa electronului liber, se consideră masa efectivă a electronului din cristal. Astfel putem scrie,

$$-\frac{\hbar}{2m^*}\nabla^2\psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_k(\vec{r}). \qquad (5.12.3)$$

Soluția acestei ecuații se poate scrie sub forma unei unde plane,

$$\psi_k(\vec{r}) = A\cdot\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}),$$

unde A este o constantă, iar dacă tensorul masei efective este adus la forma diagonală şi are componentele m_1, m_2 şi m_3, atunci energia electronului va fi,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{(k_x - k_{x0})^2}{m_1} + \frac{(k_y - k_{y0})^2}{m_2} + \frac{(k_z - k_{z0})^2}{m_3}\right], \qquad (5.12.5)$$

unde k_{x0}, k_{y0} şi k_{z0} sunt coordonatele minimului absolut pentru banda de conducție din prima zonă

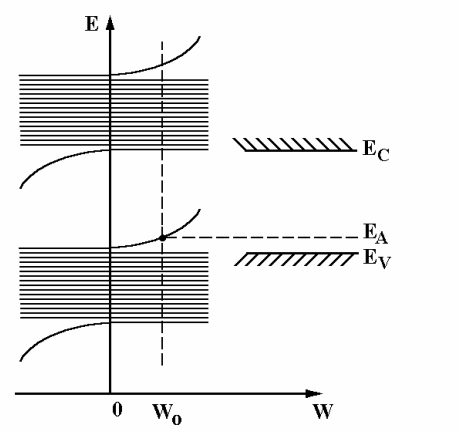


Fig.5.19. Apariția în banda energetică interzisă a nivelelor energetice permise când peste potențialul periodic al cristalului se suprapune potențialul perturbării locale $W(\vec{r})$.

Brillouin. Metoda masei efective se poate utiliza numai cu condiția ca potențialul de perturbare $W(\vec{r})$ să varieze mult mai lent în comparație cu potențialul periodic $U(\vec{r})$. Cu alte cuvinte, regiunea v_R, unde este localizată perturbarea trebuie să aibă o dimensiune lineară mult mai mare decât constanta rețelei cristaline. Remarcăm faptul că dacă concentrația medie a defectelor structurale N_D creşte, atunci distanța medie,

$$< d >= N_D^{-1/3} \quad ,$$

dintre regiunile v_R perturbate va scădea. Pe măsură ce N_D creşte, funcțiile de undă ale stărilor de localizare se vor suprapune din ce în ce mai mult, ceea ce determină şi o creştere a interacțiunii de schimb iar nivelele locale, care erau inițial discrete, se pot desface în benzi energetice permise. Dacă perturbațiile locale ale rețelei cristaline sunt cauzate de prezența impurităților atunci avem nivele discrete şi respectiv, benzi energetice ale impurităților când concentrația lor este mai mare.

5.13. IMPURITĂȚI DONOARE ŞI ACCEPTOARE ÎN SEMICONDUCTORI.

5.13.1. IMPURITĂȚI DONOARE ŞI ACCEPTOARE.

Prezența impurităților sau a defectelor în rețeaua cristalină a unui semiconductor poate determina mai multe tipuri de interacțiuni. Dacă numărul electronilor de valență ai impurității este mai mare decât numărul electronilor de valență ai atomului din rețeaua de bază a cristalului atunci impuritatea poate ceda uşor unul sau mai mulți electroni care pot participa la actul conducției electrice. Acest tip de impurități determină o conducție electronică a semiconductorului şi poartă denumirea de ***impurități donoare***. De exemplu, atomul de As are cinci electroni de valență şi va fi donor atât în Ge cât şi în Si. La fel, un atom de Te, care substituie As din rețeaua GaAs va fi donor. Tot donor va fi şi atomul de Si când înlocuieşte un atom de Ga în rețeaua GaAs. În cazul când numărul electronilor de valență ai impurității este mai mic decât numărul electronilor de valență ai atomului pe care îl substituie în rețeaua cristalină a semiconductorului atunci o astfel de impuritate poate uşor primi unul sau mai mulți electroni de la atomii rețelei de bază ai cristalului semiconductor. Acest tip de impurități se numesc ***impurități acceptoare***. De exemplu, atomii de B, Al, Ga sau In vor fi impurități acceptoare când substituie atomii de Si din nodurile rețelei cristaline a Si. La fel, atomul de Zn va fi acceptor în cristalul de GaAs când acesta substituie atomul de Ga. Uneori este posibil ca atomii impurităților să nu substituie atomii din nodurile rețelei cristaline ci să se afle în spațiul interstițial. În acest caz electronii de pe orbitele periferice pot participa la conducția electrică şi astfel atomul interstițial va fi un donor. Absența unor atomi din nodurile rețelei cristaline (vacanțele) determină o creştere a numărului de legături chimice nesatisfăcute. Astfel se poate explica apariția nivelelor acceptoare în cazul semiconductorilor cu vacanțe. Abaterea de la stoechiometrie în compuşii semiconductori poate duce la apariția nivelelor donoare (exces de cationi) sau acceptoare (exces de anioni). În cazul semiconductorilor din grupa $A^{IV}B^{VI}$, vacanțele pot juca un rol esențial în stabilirea tipului de conducție electrică.

De exemplu, în cazul PbTe s-a stabilit că nu surplusul unui anumit tip de ioni determină tipul de conducție ci natura vacanțelor. Astfel, vacanța de Pb în rețeaua cristalină a PbTe face ca două stări din banda de valență să treacă în banda de conducție şi cum fiecărui atom de Pb îi revin patru electroni de valență rezultă că o vacanță de Pb conduce la apariția a două goluri în banda de valență. În schimb, o vacanța de Te în cristalul de PbTe îmbogățit în Pb face ca opt nivele din banda de valență să treacă în banda de conducție şi să fie îndepărtați cei şase electroni de valență ai Te. Prin urmare, ceilalți doi electroni, pentru care nu mai există stări în banda de valență, vor ocupa două stări din banda de conducție, determinând o conducție electronică a cristalu-lui de PbTe îmbogățit în Pb. În general, atât prezența impurităților donoare şi acceptoare cât şi a vacanțelor va determina o perturbare locală a ordinii în rețeaua cristalină ideală. Prin urmare, pentru a rezolva riguros problema spectrului energetic al electronilor ar trebui să rezolvăm ecuația lui Schrödinger în care, pe lângă potențialul periodic al rețelei cristaline trebuie să adăugăm încă un termen care să descrie perturbarea locală în regiunea V_R a cristalului, cauzată de prezența defectului structural. În continuare vom urmări numai unele aspecte calitative ale teoriei elementare a nivelelor energetice

induse de impurități în semiconductori.

5.13.2. NIVELE ENERGETICE DONOARE ŞI ACCEPTOARE.

Să presupunem că într-un nod din rețeaua cristalină a Si se află un atom de As cu cei cinci electroni de valență. Patru din aceşti electroni vor participa la formarea legăturilor chimice covalente. Al cincilea electron, care nu participă la formarea legăturilor chimice, va interacționa cu un număr mare de atomi de Si şi din aceste motive este relativ slab legat de ionul de As^+ prin intermediul forțelor de natură coulombiană. Comportarea acestui electron este oarecum asemănătoare cu cea a electronului din atomul de hidrogen dar trebuiesc luate în considerație două particularități. În primul rând acest electron se află nu numai în câmpul coulombian al ionului de As^+ ci şi în câmpul periodic al rețelei cristaline. Din aceste motive va trebui să luăm în considerație nu masa electronului liber ci masa efectivă m_n^*. În al doilea rând interacțiunea dintre electron şi sarcina pozitivă a ionului se realizează în interiorul corpului solid cu constanta dielectrică ε şi deci, în expresia energiei potențiale a electronului, trebuie să introducem şi mărimea ε, adică,

$$W(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}\ , \tag{5.13.6}$$

unde ε_0 este constanta dielectrică a vidului. Astfel, ecuația Schrödinger pentru electronul atomului de As, care nu participă la formarea legăturilor chimice, se poate scrie sub forma,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_n^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}\right)\psi_D = E_D\psi_D\,, \tag{5.13.7}$$

unde ψ_D este funcția de undă care caracterizează electronul ce interacționează cu ionul As^+. Rezolvând această ecuație, la fel ca în cazul atomului de hidrogen, pentru valorile proprii ale energiei obținem,

$$E_D = E_c - \frac{m_n^* e^4}{8h\varepsilon^2\varepsilon_0^2 n^2}\,, \tag{5.13.8}$$

unde energia este socotită de la marginea inferioară E_c a benzii de conducție, iar numărul cuantic principal n=1,2,3,.... Această relație se mai poate transcrie astfel,

$$E_D = E_c - \frac{m_0 e^4}{8h\varepsilon_0^2}\cdot\left(\frac{m_n^*}{m_0}\right)\cdot\frac{1}{n^2\varepsilon^2}\,, \tag{5.13.9}$$

şi, dacă se introduc valorile constantelor ($e = 1{,}6\cdot10^{-19}C$; $h = 6{,}26\cdot10^{-34}Js$; $\varepsilon_0 = 8{,}854\cdot10^{-12}Fm^{-1}$; $m_0 = 9{,}1\cdot10^{-31}kg$) iar energia se exprimă în eV, atunci obținem,

$$E_D = E_c - \frac{13,58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right) \cdot \frac{1}{n^2}, \qquad (5.13.10)$$

unde 13,58 eV reprezintă energia de ionizare a atomului de hidrogen, iar, pentru n=1, obținem,

$$E_D = E_c - \frac{13,58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right), \qquad (5.13.11)$$

care reprezintă energia stării fundamentale a atomului de impuritate donoare, raportată la marginea inferioară a benzii de conducție. Din formula (5.13.10) rezultă că nivelul energetic fundamental (n=1) al impurității donoare se află în banda interzisă, mai jos de banda de conducție E_c, cu mărimea ΔE_D. Se poate observa uşor că energia de ionizare a impurităților donoare,

$$\Delta E_D = E_c - E_D = \frac{13,58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right) \cdot \frac{1}{n^2}, \qquad (5.13.12)$$

este de ε^2 ori mai mică decât energia de ionizare a atomului de hidrogen. În particular, dacă pentru Ge luăm $m_n^* = 0.25 m_0$ şi $\varepsilon = 16$, atunci, pentru energia de ionizare de pe nivelul fundamental (n=1) obținem,

$$\Delta E_D = E_c - E_D = \frac{13,58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right) = 0,013 eV .$$

Dacă pentru electronul care nu participă la formarea legăturilor chimice se calculează raza orbitei, la fel ca în cazul atomului de hidrogen, atunci se obține,

$$a_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_n^*} \cdot \varepsilon n^2 = a_B \cdot \left(\frac{m_0}{m_n^*} \right) \cdot \varepsilon n^2, \qquad (5.13.13)$$

unde $a_B = (\varepsilon_0 h^2 / \pi e^2 m_0)$ este raza Bohr a primei orbite pentru atomul de hidrogen. Pentru prima orbită (n=1) a electronului unei impurități donoare în Ge se obține $a_1 \cong 60 a_B \cong 32$ Å. Cum constanta rețelei cristaline a Ge este egală cu 5,62Å rezultă că prima orbită a electronului, care nu participă la formarea legăturilor chimice, cuprinde aproximativ 200 noduri ale rețelei cristaline. Acest rezultat justifică modelul ales, care presupune că mişcarea electronului se realizează într-un mediu cu constanta dielectrică continuă. Să analizăm cazul impurităților acceptoare. În acest scop să presupunem că într-un nod al rețelei cristaline a Si se află un atom de bor. Cum borul face parte din grupa a III-a, rezultă ca lui îi va lipsi un electron pentru completarea legăturii chimice. Legătura chimică nesatisfăcută, adică golul, se comportă ca o particulă cu sarcina pozitivă. Rezolvând şi în acest caz o problemă similară cu cea pentru atomul de hidrogen, pentru valorile proprii ale energiei

obținem,

$$E_A = E_v + \frac{m_0 e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon^2 n^2} \cdot \left(\frac{m_p^*}{m_0} \right), \tag{5.13.14}$$

şi deci, pentru n=1, avem,

$$\Delta E_A = E_A - E_v = \frac{13{,}58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_p^*}{m_0} \right),$$

unde m_p^* este masa efectivă a golului. Prin urmare, nivelul energetic acceptor se află în banda interzisă, deasupra marginii superioare a benzii de valență, E_v, la distanța energetică ΔE_A.

Din analiza prezentată mai sus rezultă că nivelele energetice ale impurităților donoare sau acceptoare, cauzate de atomii elementelor din grupele V şi respectiv, III, în semiconductorii cu legături chimice covalente de tipul Ge şi Si, pot fi descrise destul de bine cu ajutorul modelului simplu al atomului de hidrogen. Energia de ionizare a acestor impurități este direct proporțională cu masa efectivă a purtătorilor de sarcină şi invers proporțională cu pătratul constantei dielectrice relative.

Rezultatele experimentale arată că nu întotdeauna impuritățile din grupele III şi V dau în Ge şi Si nivele energetice apropiate de banda de conducție şi respectiv, de banda de valență, aşa cum rezultă din relațiile (5.13.9) şi (5.13.14), care au la bază modelul atomului de hidrogen. Discrepanțele care apar sunt cauzate de modelul simplu ales, care nu ține cont de caracterul tensorial al maselor efective, de forma orbitelor pe care se află electronii de valență cât şi de faptul că raza Bohr, evaluată cu ajutorul relației (5.13.13) pentru starea fundamentală (n=1), este relativ mică. Pentru stările excitate (n=2,3,4,...), calculele efectuate în cadrul modelului hidrogenoid cu ajutorul relațiilor (5.13.9) şi (5.13.14) dau rezultate care, practic, coincid cu rezultatele experimentale. Acest lucru se explică prin faptul că raza Bohr, corespunzătoare stărilor excitate, este mai mare.

Atomii elementelor din grupele I, II, VI şi VII dau în banda interzisă a semiconductorilor cu legături chimice covalente nivele energetice mult mai depărtate de marginea inferioară a benzii de conducție E_c sau de marginea superioară a benzii de valență E_v. În tabelul 5.1 sunt date nivelele energetice pentru câteva impurități în Ge şi Si.

Aceste elemente pot intra în rețeaua cristalină ca atom donor (D) sau acceptor (A) şi pot fi ionizate o singură dată ($D^{(1)}$ sau $A^{(1)}$) sau dublu ionizate ($D^{(2)}$ sau $A^{(2)}$). Se pot realiza situații când una şi aceeaşi impuritate formează atât nivele acceptoare cât şi donoare, de exemplu Au în Ge (Tabelul 5.1).

Dacă concentrația impurităților într-un semiconductor este mare, atunci poate avea loc suprapunerea funcțiilor de undă ale purtătorilor de sarcină, localizați în vecinătatea lor. O astfel de suprapunere este mai probabilă când distanța medie dintre impurități este comparabilă cu distanța medie dintre impurități şi purtătorii de sarcină. În acest caz nivelul discret al impurităților se despică într-o "bandă energetică a impurităților", situată în banda interzisă a semiconductorului şi în care poate avea loc transportul purtătorilor de sarcină.

Dacă concentrația impurităților creşte, atunci creşte şi lărgimea benzii de impurități care, la un moment dat, poate contacta banda principală de energii permise. De exemplu, în cazul Ge, când

impurităţile din grupa a V-a ating concentraţia critică $N_{crit} \approx 10^{17} cm^{-3}$, banda impurităţilor face contact cu marginea inferioară a benzii de conducţie.

Mai sus noi am analizat stările donoare şi acceptoare în cazul când perturbarea potenţialului periodic al reţelei cristaline, creată de impurităţi, variază slab cu distanţa (5.13.6) şi se poate utiliza metoda masei efective (5.13.7). Cum însă ionii impurităţilor au dimensiuni finite rezultă că, în anumite situaţii, potenţialul de perturbare are un caracter de localizare (regiunea V_R este mică) mai pronunţat decât potenţialul de tip coulombian (5.13.6). În acest caz nu se mai poate utiliza ecuaţia (5.13.7) şi, de regulă, apar nivele energetice mult mai depărtate faţă de marginea inferioară a benzii de conducţie sau de marginea superioară a benzii de valenţă.

Existenţa nivelelor adânci ale impurităţilor nu se mai poate explica cu ajutorul modelului hidrogenoid al atomului. Energia de legătură a electronului de atomul impurităţii este cu atât mai mare şi deci nivelul este cu atât mai adânc cu cât interacţiunea lui cu reţeaua cristalină este mai slabă iar raza orbitei electronice este mai mică. Astfel, pentru a descrie comportarea unui astfel de electron vom considera un potenţial ecranat iar energia potenţială de interacţiune a electronului cu impuritatea se poate scrie sub forma,

$$W(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \cdot \exp(-\alpha r), \qquad (5.13.16)$$

unde $1/\alpha$ reprezintă raza efectivă de acţiune a câmpului de perturbare. Cu cât valoarea lui α este mai mare cu atât raza de acţiune a potenţialului este mai mică iar perturbarea este mai "localizată".Să vedem mai departe cum se comportă nivelul energetic al impurităţii când perturbarea potenţialului periodic al cristalului este de forma (5.13.16). În acest scop să evaluăm mai întâi energia medie de perturbare cu ajutorul relaţiei,

$$W_0 = \frac{1}{V_R} \cdot \int_{V_R} W(r) d\tau = \frac{1}{(4\pi R^3/3)} \cdot \int_0^R W(r) \cdot 4\pi r^2 dr .$$

şi, ţinând cont de expresia (5.13.16), obţinem imediat,

$$W_0 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 (\alpha R)^3} \cdot (1 - e^{-\alpha R} - \alpha R e^{-\alpha R}) .$$

Dacă considerăm că raza regiunii perturbate este,
$R = f/\alpha$, unde $f \approx 3$, atunci pentru energia medie de perturbare avem relaţia,

$$W_0 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{3\alpha}{f^3} \quad .$$

Din această relaţie rezultă că, pe măsură ce α creşte, raza regiunii de perturbare se micşorează

Tabelul 5.1. Nivelele energetice ale unor impurităţi în Ge şi Si.

Impuritatea	Nivelul acceptor sau donor	Nivelul energetic, eV	
		Si	Ge
B	A	E_v + 0,015	E_v + 0,0104
Al	A	E_v + 0,057	E_v + 0,0102
Ga	A	E_v + 0,065	E_v + 0,0108
In	A	E_v + 0,160	E_v + 0,0112
P	D	E_c - 0,044	E_c - 0,0120
As	D	E_c - 0,049	E_c - 0,0127
Sb	D	E_c - 0,039	E_c - 0,0096
Li	D	E_c - 0,033	E_c - 0,0093
Cu	A	E_v + 0,024	E_v + 0,0400
	$A^{(1)}$	E_v + 0,370	E_v + 0,330
	$A^{(2)}$	E_v + 0,520	E_c - 0,0260
Ag	A	E_c - 0,330	E_v + 0,1300
	$A^{(1)}$	-	E_c - 0,2900
	$A^{(2)}$	-	E_c - 0,0400
	D	E_v + 0,340	-
Au	D	E_v + 0,350	E_v + 0,0500
	A	E_c - 0,540	E_v + 0,1600
	$A^{(1)}$	-	E_c - 0,2000
	$A^{(2)}$	-	E_c - 0,0400
Zn	A	E_v + 0,310	E_v + 0,0300
	$A^{(1)}$	E_v + 0,550	E_v + 0,0900
Cd	A	E_c - 0,450	E_v + 0,0500
	$A^{(1)}$	E_v + 0,550	E_v + 0,1600
Mn	A	-	E_v + 0,1600
	D	E_c - 0,530	E_c - 0,3700

($R = f/\alpha$) iar deplasarea nivelului energetic al stării localizate creşte (W_0 în valoare absolută creşte). Observăm că în cazul unui potențial coulombian de interacțiune $\alpha = 0$.

Nivelele adânci din semiconductori joacă un rol foarte important în procesele de neechilibru care au loc atunci când sunt creați purtători de sarcină prin diferite metode.

5.13.3. STĂRI NATURALE DE SUPRAFAȚĂ.

Analiza spectrului energetic al purtătorilor de sarcină care a fost prezentată în paragrafele anterioare are la bază periodicitatea infinită a rețelei cristaline. În situații reale cristalele prezintă o imperfecțiune inerentă, cauzată de dimensiunile finite, adică de suprafețele care le limitează. În continuare vom analiza modificarea spectrului energetic cauzată de perturbarea potențialului periodic al rețelei cristaline în regiunea de suprafață a cristalului. Pentru aceasta vom considera un model linear de câmp potențial şi vom ține cont de condițiile de frontieră. Un astfel de model este reprezentat în figura 5.20, unde originea sistemului de axe se află la suprafața cristalului iar în sensul pozitiv al axei se întinde cristalul unidimensional semiinfinit, caracterizat prin potențialul selfconsistent periodic U(x)=U(x+a), unde a este constanta rețelei unidimensionale. În partea stângă a sistemului de axe vom considera potențialul constant U_0 . Astfel variația potențialului cu distanța se poate scrie sub forma,

$$U(x)=\begin{cases} U_0, & \text{pentru} \quad x<0; \\ U(x)=U(x+a), & \text{pentru} \quad x\geq 0. \end{cases} \tag{5.13.17}$$

iar ecuațiile lui Schrödinger pentru cele două regiuni vor fi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2}+U_0\psi_1(x)=E\psi_1, \qquad \text{pentru} \quad x<0; \tag{5.13.18}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2}+U(x)\psi_2(x)=E\psi_2, \qquad \text{pentru} \quad x\geq 0. \tag{5.13.19}$$

Mai departe vom presupune că energia electronului $E<U_0$. Soluția ecuației Schrödinger (5.13.18) se poate scrie sub forma,

$$\psi_1(x)=A\exp(\chi x)+B\exp(-\chi x), \tag{5.13.20}$$

unde,

$$\chi=\frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m(U_0-E)}\ . \tag{5.13.20'}$$

Al doilea termen din membrul drept al relației (5.13.20), pentru $x\to\infty$, tinde la infinit şi deci trebuie să considerăm pe B=0. Când x>0 şi are valori mari, influența suprafeței asupra sistemului considerat

de noi se poate neglija iar soluția ecuației lui Schrödinger trebuie căutată sub forma de funcții Bloch,

$$\psi_2(x) = \varphi_{\pm}(x) \cdot \exp(\pm ikx) . \tag{5.13.21}$$

Vectorul de undă care figurează în funcțiile de undă Bloch pentru un cristal infinit este un vector real, altfel funcțiile de undă ar fi egale cu ∞. Cum în acest caz nu se poate realiza condiția x<0, vectorul de undă k ar trebui să fie imaginar. În plus, dacă vectorul de undă este real, atunci atât funcția de undă $\psi_2(x)$ cât şi derivata ei nu mai sunt continui în punctul x=0. Aceste condiții pot fi satisfăcute de funcția de undă $\psi_2(x)$ numai dacă vectorul de undă este imaginar, adică,

$$k = k_1 + ik_2 . \tag{5.13.22}$$

În aceste condiții soluția generală a ecuației (5.13.19) se poate scrie sub forma,

$$\psi_2(x) = C\varphi_k(x)\exp[i(k_1 + ik_2)x] + D\varphi_{-k}\exp[-i(k_1 + ik_2)x] . \tag{5.13.23}$$

Cum $\psi_2(x)$ nu trebuie să tindă la infinit pentru $x \to \infty$, rezultă că D=0. Pentru a găsi valorile constantelor A şi C scriem condițiile de continuitate pentru funcțiile $\psi_1(x)$ şi $\psi_2(x)$ în punctul x=0,

$$\psi_1(0) = A = \psi_2(0) = C\varphi_k(0) , \tag{5.13.24}$$

$$\psi_1'(0) = \chi \cdot A = \psi_2'(0) = C \cdot [ik\varphi_k(0) + \varphi_k'(0)] . \tag{5.13.25}$$

Împărțind (5.13.24) la (5.13.25) obținem,

$$\chi \cdot \varphi_k(0) = ik\varphi_k(0) + \varphi_k'(0) ,$$

sau,

$$\chi = ik + \frac{\varphi_k'(0)}{\varphi_k(0)} = ik + [\ln\varphi_k(0)]' . \tag{5.13.26}$$

Cum funcția $\varphi_k(x)$ este, în general, complexă rezultă că şi logaritmul ei va fi tot complex, adică putem scrie,

$$[\ln\varphi_k(0)]' = \lambda + i\mu . \tag{5.13.27}$$

Introducând această relație în (5.13.26), obținem,

$$\chi = ik + \lambda + i\mu = ik_1 - k_2 + \lambda + i\mu , \tag{5.13.28}$$

şi ținând cont de faptul că mărimea χ este reală rezultă imediat că avem relațiile,

$$\chi = \lambda - k_2 \quad \text{şi} \quad k_1 = -\mu . \tag{5.13.29}$$

Având în vedere relația (5.13.20'), pentru energia electronului în cristal putem scrie,

$$E(k) = U_0 - \frac{\hbar^2\chi^2}{2m} = U_0 - \frac{\hbar^2(\lambda - k_2)^2}{2m} = U_0 - \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left[\frac{\varphi_k'(0)}{\varphi_k(0)} + ik\right]^2 . \tag{5.13.30}$$

Aşa cum rezultă din această relație valoarea energiei depinde de forma potențialului periodic pentru $x \geq 0$. I.E.Tamm a arătat (1932) că dacă potențialul periodic U(x) se aproximează prin bariere de potențial periodice (modelul Krönig-Penney), atunci, în anumite condiții, în fiecare bandă energetică interzisă apare câte un nivel energetic de suprafață. Din relația (5.13.30) observăm că dacă $k_2 \neq 0$, atunci energia electronului poate avea valori suplimentare față de cele ale spectrului energetic pentru electronul din cristalul infinit deoarece în acest caz valorile energiei sunt determinate de condiția $k_2 = 0$. Astfel, nivelele energetice care apar datorită dimensiunilor finite ale cristalului trebuie să se afle în banda energetică interzisă. Stările, care corespund acestor nivele, sunt descrise de funcțiile de undă,

$$\psi_1(x) = A\cdot\exp(\chi x), \qquad (x < 0) \tag{5.13.31}$$

$$\psi_2(x) = C\cdot\varphi_k(x)\cdot\exp(ik_1x)\cdot\exp(-k_2x), \quad (x \geq 0 \ \text{ si } \ k_2 > 0) . \tag{5.13.32}$$

De aici rezultă că funcțiile de undă ce caracterizează stările energetice, care sunt determinate de suprafața care delimitează cristalul, scad exponențial atât spre interiorul cristalului cât şi spre exteriorul lui. Prin urmare, aceste stări sunt localizate la suprafața cristalului într-un strat de grosime de ordinul lui k_2^{-1} şi din aceste motive se numesc ***stări de suprafață***, iar nivelele energetice corespunzătoare se numesc ***nivele energetice de suprafață*** sau nivele Tamm.

Poziția acestor nivele în banda energetică interzisă depinde de forma potențialului periodic U(x) din interiorul cristalului, care determină în ultimă instanță raportul $[\varphi_k'(0)/\varphi_k(o)]$ din expresia energiei (5.13.30). Aceste stări de suprafață se mai numesc şi ***stări de suprafață naturale*** deoarece sunt cauzate numai de întreruperea periodicității cristalului, adică numai de prezența unei suprafețe ideale a cristalului. Concentrația acestor stări de suprafață este de ordinul a $10^{15} \div 10^{16}$ stări/cm^2.

În afară de nivelele naturale de suprafață, stratul superficial al cristalului mai poate conține şi alte stări de suprafață (nenaturale), care pot fi cauzate de defectele structurale din planul cristalin care limitează cristalul sau de defectele produse de atomii străini adsorbiți la suprafață. Pentru un anumit cristal concentrația nivelelor naturale de suprafață este constantă în timp ce concentrația nivelelor de suprafață nenaturale este variabilă şi depinde de tratamentul la care a fost supus cristalul. Între stările electronice de suprafață şi cele de volum pot exista interacțiuni destul de puternice. Aceste interacțiuni au drept consecință o influența puternică a fenomenelor de suprafață asupra fenomenelor de volum. Rolul fenomenelor de suprafață se manifestă deosebit de pregnant, mai ales în cazul dispozitivelor cu semiconductori, când au loc fenomene de injecție iar dimensiunile geometrice ale dispozitivelor sunt relativ reduse.

5.14. CLASIFICAREA CORPURILOR SOLIDE ÎN METALE, SEMICONDUCTORI ŞI DIELECTRICI.

În continuare vom urmări modul în care se reflectă structura de benzi energetice asupra proprietăților fizice ale corpului solid şi anume asupra acelor proprietăți care sunt specifice pentru metale, semiconductori şi dielectrici. Aşa cum s-a arătat în paragrafele anterioare, în cadrul modelului legăturilor tari, de exemplu, nivelele energetice ale electronilor din atomul izolat, în urma formării fazei solide, se desfac în benzi energetice a căror lărgime este proporțională cu interacțiunea de schimb. Cum aceste benzi energetice permise provin de la nivelele s, p, d, f, etc. atunci, dacă nu sunt degenerate (adică nu se suprapun), ele pot fi numite benzi energetice s, p, d, f, etc.

Dacă în aceste condiții nivelul energetic de la care a provenit banda era complet ocupat atunci şi banda energetică corespunzătoare va fi complet ocupată. Deoarece, conform principiului lui Pauli, pe fiecare nivel energetic se pot afla cel mult doi electroni, rezultă că fiecare bandă energetică (nedegenerată) va conține 2N stări (N este numărul atomilor care formează cristalul) pe care se pot afla cel mult 2N electroni. Dacă gradul de degenerare al nivelului de la care provine banda energetică este g atunci şi banda energetică permisă va avea gradul de degenerare tot g iar banda nu poate conține mai mult de 2gN electroni.

Din cele arătate mai sus rezultă că dacă banda energetică este ocupată complet cu electroni atunci tranzițiile electronilor (în cadrul aceleiaşi benzi) sub acțiunea oscilațiilor termice ale rețelei sau sub acțiunea câmpurilor electrice din exterior, dintr-o stare în alta, nu se pot realiza, deoarece conform principiului lui Pauli toate stările sunt ocupate. Dacă o astfel de bandă energetică este separată de următoarea bandă energetică permisă, care este complet goală, printr-un interval energetic interzis suficient de mare (câțiva eV), atunci cristalul corespunzător nu va conduce curent electric. Un astfel de cristal va fi un ***dielectric***.

În cazul în care lărgimea benzii energetice interzise, care separă o bandă complet ocupată cu electroni de una liberă, nu este prea mare în comparație cu energia medie termică a purtătorilor de sarcină, atunci sunt posibile tranziții ale electronilor din banda energetică complet ocupată în banda energetică liberă. Astfel se poate realiza fenomenul de conducție electrică atât pe seama electronilor care au trecut în banda energetică liberă cât şi pe seama golurilor din banda de unde au plecat electronii deoarece acum este numai parțial ocupată. Cristalul în care se poate realiza o astfel de situație se numeşte ***semiconductor***. În starea neexcitată semiconductorul nu conduce curent electric deoarece toate nivelele energetice din banda de valență sunt ocupate cu electroni iar fenomenul de conducție poate să apară numai după ce i se comunică suficientă energie unui electron pentru a trece în banda energetică liberă. De aici rezultă că atât semiconductorii cât şi dielectricii fac parte din aceeaşi grupă de materiale care nu conduc curent electric în starea neexcitată şi că între cele două tipuri de materiale nu există deosebiri principale. Clasificarea în semiconductori şi dielectrici se face în funcție de mărimea benzii energetice interzise E_g. Dacă lărgimea benzii energetice interzise $E_g \leq 2 \div 3eV$, atunci substanțele corespunzătoare intră în grupa semiconductorilor. Sunt situații în care şi dielectricii cu $E_g > 3eV$ pot deveni semiconductori dacă printr-un procedeu oarecare (de exemplu, introducerea unor impurități) se micşorează energia de activare a purtătorilor de sarcină într-o bandă energetică liberă.

Se pot realiza şi situații în care banda energetică este parțial ocupată, chiar în absența excitării purtătorilor de sarcină (Fig.5.21a). În acest caz sub acțiunea câmpului electric electronii sunt

accelerați şi pot trece pe nivelele energetice superioare din limitele aceleiaşi benzi energetice permise. Aceasta este situația tipică pentru ***metale***. O conducție metalică se poate realiza şi în cazul când o bandă energetică complet ocupată cu electroni se suprapune peste o bandă liberă (Fig.5.21c). Astfel, pentru semiconductori este caracteristică existența unei benzi energetice complet ocupate cu electroni care este separată de banda energetică liberă printr-un interval energetic nu prea mare, când $E_g \leq 2 \div 3eV$ (Fig.5.21b).

Banda energetică complet ocupată se numeşte ***bandă de valență***, iar banda energetică complet liberă se numeşte ***bandă de conducție***. Intervalul energetic interzis care separă aceste două benzi se numeşte ***bandă energetică interzisă***. Ştiind că numărul de stări din prima zonă Brillouin este egal cu 2N se poate calcula numărul electronilor care revine fiecărei celule elementare şi, în funcție de acest număr corpurile solide se pot clasifica în metale, semiconductori şi dielectrici.

Corpurile solide în care fiecărei celule elementare îi revine câte un electron fac parte din grupa metalelor. Această situație se realizează când pe orbita periferică a atomului se află un singur

electron şi deci banda de valență care provine de la acest nivel va fi ocupată numai pe jumătate (Fig.5.21a). Din grupa acestor substanțe fac parte elementele din grupa I-a a sistemului

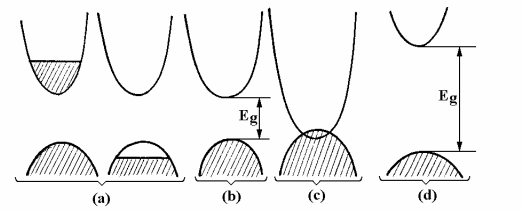


Fig.5.21. Reprezentarea schematică a benzilor energetice pentru metale (a), semiconductori (b), semimetale (c) şi dielectrici (d).

periodic (Ni, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au). Proprietățile specifice metalelor în cazul elementelor din grupa a II-a se pot explica prin suprapunerea parțială sau totală a benzilor energetice vecine şi formarea unor benzi hibride în care numărul stărilor posibile este mai mare decât numărul electronilor.

Tot o conducție metalică se poate observa şi în acele cristale în care unei celule elementare îi revine un număr impar de electroni de valență. De exemplu în cazul Al, Te, In, Ga, avem trei electroni de valență pentru fiecare celulă elementară iar banda de valență va fi ocupată numai pe jumătate.

Există însă şi o serie de cazuri în care elementele cu un număr impar de electroni de valență pot cristaliza în structuri cristaline cu doi sau mai mulți atomi pe celula elementară (de exemplu, As, Sb, Bi) şi atunci se poate realiza o situație similară cu cea pentru conducția electrică a semiconductorilor. Aceste substanțe se numesc ***semimetale***.

Structura benzilor energetice pentru semimetale se poate analiza la fel ca în cazul semiconductorilor cu deosebirea că în acest caz minimul benzii de conducție este ceva mai coborât decât maximul benzii de valență (Fig.5.21c), adică benzile energetice permise se suprapun şi noțiunea de bandă energetică interzisă îşi pierde semnificația, la fel ca în cazul metalelor. Astfel, un anumit număr de stări din banda de conducție este ocupat cu electroni iar un număr corespunzător de stări din banda de valență va fi liber. De aici rezultă că datorită suprapunerii benzilor şi ocupării

parțiale a nivelelor energetice proprietățile fizice ale semimetalelor sunt asemănătoare cu cele ale metalelor dar, datorită faptului că această suprapunere este mică, la actul conducției electrice va participa un număr redus de purtători de sarcină. De exemplu, în cazul Bi, numărul purtătorilor de sarcina liberi care revine unui atom este de ordinul lui 10^{-5}. Remarcăm, de asemenea, că proprietățile semimetalelor sunt determinate de stările din vecinătatea suprafeței Fermi şi că nivelul Fermi în aceste substanțe este situat foarte aproape de marginile benzilor de valență şi de conducție.

Dacă într-un cristal numărul electronilor de valență care revine unei celule elementare este par sau dacă numărul stărilor este egal cu numărul electronilor atunci acest cristal nu conduce curent electric şi, în funcție de lărgimea benzii energetice interzise, poate fi dielectric sau semiconductor. Un exemplu tipic în acest sens îl găsim în cazul elementelor din grupa a IV-a a sistemului periodic când diamantul este dielectric iar germaniul şi siliciul sunt semiconductori.

Din cele arătate mai sus rezultă că dacă numărul stărilor din ultima bandă energetică este mai mare decât numărul electronilor atunci cristalul corespunzător este un bun conductor de electricitate sau un metal. O astfel de situație se poate realiza atât în cazul când o bandă energetică este parțial ocupată cu electroni (cazul metalelor) cât şi în cazul când o bandă energetică liberă se suprapune peste o bandă complet ocupată (cazul semimetalelor). Dacă numărul stărilor (caracterizate prin cele patru numere cuantice) este egal cu numărul electronilor de valență atunci cristalul corespunzător poate fi (în funcție de mărimea lărgimii benzii energetice interzise) dielectric sau semiconductor.

5.15. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE PENTRU CÂTEVA MATERIALE SEMICONDUCROARE.

În paragrafele anterioare noi am analizat o serie de metode generale pentru calcularea spectrului energetic al electronilor în corpul solid prin intermediul cărora s-a demonstrat atât existența benzilor energetice cât şi stabilirea unor caracteristici generale ale acestora. Atunci când se pune problema calculării structurii benzilor energetice pentru un cristal concret, dificultățile care apar sunt deosebit de mari şi încep odată cu găsirea unei expresii analitice adecvate pentru potențialul selfconsistent din ecuația lui Schrödinger (5.6.1). În plus, unii parametri care sunt necesari pentru evaluarea spectrului energetic al electronilor din corpul solid pot fi determinați numai pe cale experimentală. De exemplu, lărgimea benzii energetice interzise nu se poate determina decât prin măsurători experimentale. Actualmente sunt cunoscute mai multe metode de calcul a structurii benzilor energetice:

- metoda undelor plane;
- metoda undelor plane ortogonale (Hering);
- metoda undelor plane asociate (Slater);
- metoda pseudopotențialului (Phillips, Kleinman);

- metoda variațională (Kohn-Korinng-Rostoker);
- metoda $\ll \vec{k} \cdot \vec{p} \gg$ (Keyne).

Oricare ar fi metoda de calcul utilizată dificultățile de ordin matematic care apar sunt mari şi nu se poate găsi o expresie analitică precisă, pentru legea de dispersie, în nici o situație concretă. De exemplu, când se aplică metoda undelor plane ortogonale în cazul Ge sau Si, pentru determinarea energiei într-un anumit punct din prima zonă Brillouin se obține o ecuație polinomială cu gradul egal cu 146. În continuare, dacă se ține cont de metodele elaborate în cadrul teoriei grupurilor care au la bază elementele de simetrie ale cristalului, atunci ecuația pentru determinarea legii de dispersie $E(\vec{k})$ se reduce la o ecuație de gradul 16.

Datele care sunt cunoscute în momentul de față cu privire la structura benzilor energetice pentru diferite cristale sunt obținute atât prin metode teoretice cât şi experimentale. În continuare vom analiza structura benzilor energetice pentru câteva materiale semiconductoare care sunt larg utilizate pentru proiectarea şi realizarea a numeroase dispozitive electronice şi optoelectronice.

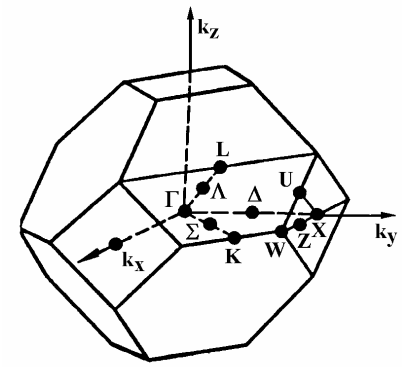


Fig.5.22.Punctele de simetrie şi axele de simetrie din prima zonă Brillouin a unei rețele cubice cu fețe centrate.

5.15.1. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA SILICIU.

Aşa cum s-a arătat în capitolul I, diamantul, siliciul şi germaniul au acelaşi tip de rețea cristalină (CFC) şi deci, prima zonă Brillouin va avea forma unui octaedru regulat cu vârfurile tăiate. În figura 5.22 este ilustrată prima zonă Brillouin pentru acest tip de structură şi sunt prezentate principalele puncte de simetrie: $\Gamma(0,0,0)$ - centrul zonei; $X\left(0,\frac{2\pi}{a},0\right)$ -centrul feței pătrate pe direcția

[010]; $L\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$-centrul feței hexagonale, pe direcția [111]; $K\left(\frac{3\pi}{2a},\frac{3\pi}{2a},0\right)$-mijlocul muchiei hexagonale, situat pe direcția [110]; $W\left(\frac{\pi}{a},\frac{2\pi}{a},0\right)$-colțul zonei Brillouin pe direcția [120], iar punctele Σ, Λ, Δ şi Z sunt mijloacele segmentelor $\overline{\Gamma K}$, $\overline{\Gamma L}$, $\overline{\Gamma X}$, şi respectiv $\overline{WX}$. Aici a este constanta rețelei cristaline, adică muchia cubului care formează celula elementară a unei rețele cubice cu fețe centrate şi nu mărimea vectorului primitiv. Datorită faptului că Si şi Ge au acelaşi tip de rețea cristalină şi deci, aceleaşi elemente de simetrie, rezultă că şi în structura benzilor energetice vom găsi multe elemente de asemănare. Aşa cum se poate observa din structura electronică a atomului de siliciu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, primele două straturi electronice sunt complet ocupate cu electroni în timp ce al treilea este ocupat parțial cu electroni. Cum spinii celor doi electroni p ($3p^2$) sunt paraleli rezultă că starea fundamentală este o stare tripletă.

Pentru a stabili aproximația de ordin zero a funcțiilor de undă Bloch în cadrul metodei legăturilor tari, se consideră funcțiile de undă care corespund nivelului p triplu degenerat (este neglijată degenerarea de spin). Datorită interacțiunilor dintre atomii care formează cristalul, degenerarea nivelelor energetice se va ridica, iar legea de dispersie va fi reprezentată prin trei benzi energetice care se pot suprapune parțial. Astfel, atât banda de conducție cât şi banda de valență vor fi formate prin suprapunerea a câte trei benzi energetice diferite cărora le corespund câte trei ramuri ale legii de dispersie. Aşa cum rezultă din figura 5.23, una din ramurile legii de dispersie din banda de conducție prezintă un minim absolut mult mai coborât decât celelalte două ramuri. Remarcăm faptul că acest minim se află în interiorul primei zone Brillouin şi că este situat pe direcția [100]. De aici rezultă că în cazul Si banda de conducție are şase minime echivalente în prima zonă Brillouin. Regiunea de dimensiuni mici din vecinătatea minimului absolut al benzii de conducție se mai numeşte vale. Distanța energetică de la maximul absolut E_v, al benzii de valență până la minimul absolut E_c, al benzii de conducție, poartă denumirea de ***bandă energetică interzisă*** şi se notează, de regulă, cu E_g.

În cazul Si măsurătorile experimentale dau pentru banda energetică interzisă valoarea $E_g = E_c - E_v = 1{,}08eV$. În continuare să notăm cu $\vec{k}_0$ punctul de minim absolut al benzii de conducție şi, descompunând în serie Taylor legea de dispersie în vecinătatea punctului $\vec{k}_0$, putem scrie,

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2}(\vec{k}-\vec{k}_0)^2 + \ldots = E_c + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i,j}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}(k_i - k_{io})(k_j - k_{jo}) + \ldots \tag{5.15.1}$$

unde i,j=1,2,3 sau i,j=x,y,z, iar marginea inferioară a benzii de conducție $E(\vec{k}_0) = E_c$. În scrierea relației (5.15.1) s-a ținut cont de condiția de minim,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)\Bigg|_{\vec{k}=\vec{k}_0} = 0 .$$

Aşa cum rezultă din măsurătorile experimentale, în situațiile practice, este suficient să descriem suprafața izoenergetică din vecinătatea punctului $\vec{k}_0$ printr-o curbă de ordinul al doilea. Precizia unei astfel de aproximații este cu atât mai bună cu cât valoarea lui $E(\vec{k})$ este mai apropiată de E_c. În

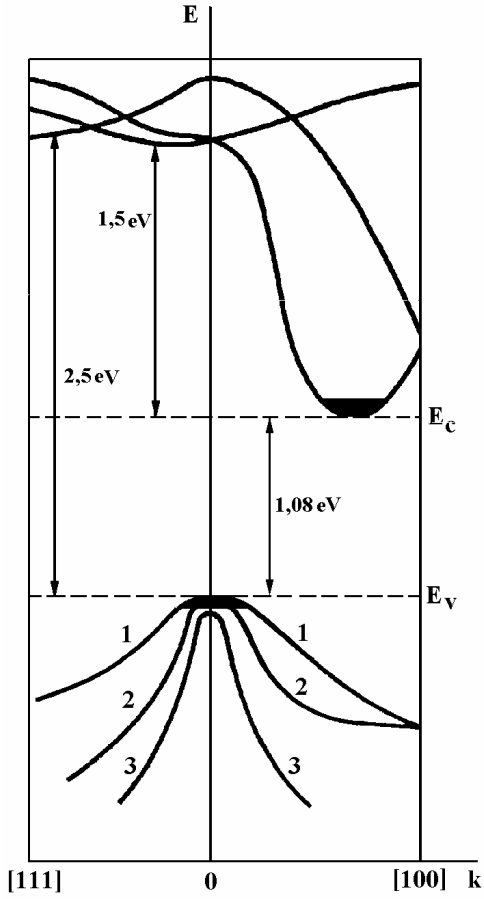


Fig.5.23. Structura benzilor energetice la Si.

aceste condiții se pot neglija termenii de ordin superior din dezvoltarea în serie (5.15.1) şi deci,

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i,j}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}(k_i - k_{io})(k_j - k_{jo}) . \qquad (5.15.2)$$

Mărimile $(\partial^2 E / \partial k_i \partial k_j)$ reprezintă componentele unui tensor de rangul al doilea care, prin alegerea convenabilă a unui sistem de axe de coordonate, poate fi scris sub formă diagonală. În acest sistem de axe, dacă ținem cont de faptul că,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} = 0, \text{ pentru } i \neq j,$$

putem scrie suprafața izoenergetică sub forma,

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{i=3} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} (k_i - k_{io})^2 , \qquad (5.15.3)$$

sau,

$$E(\vec{k}) - E_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} (k_x - k_{xo})^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} (k_y - k_{yo})^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} (k_z - k_{zo})^2 = \text{const.} \qquad (5.15.4)$$

Ținând cont de faptul că dezvoltarea în serie se face în vecinătatea unui punct de extrem, cele trei derivate din (5.15.4) vor avea acelaşi semn (vor fi toate pozitive în cazul unui punct de minim şi negative în cazul unui punct de maxim). Prin urmare, suprafața izoenergetică (5.15.4) va fi un elipsoid. Acest lucru se poate vedea mai uşor dacă scriem (5.15.4) sub forma,

$$\frac{(k_x - k_{xo})^2}{\left[\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_1(E - E_c)}\right]^2} + \frac{(k_y - k_{yo})^2}{\left[\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_2(E - E_c)}\right]^2} + \frac{(k_z - k_{zo})^2}{\left[\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_3(E - E_c)}\right]^2} = 1, \qquad (5.15.5)$$

unde, $m_i = \hbar^2 \cdot (\partial^2 E / \partial k_i^2)^{-1}$ sunt ***componentele tensorului diagonal al masei efective***, iar i=1,2,3 sau i=x,y,z.

Aşa cum rezultă din măsurătorile experimentale, suprafețele izoenergetice din vecinătatea minimului absolut al benzii de conducție, sunt nişte elipsoizi de rotație care au axa mare orientată pe direcția [100], adică,

$$m_1 = m_2 \neq m_3 . \qquad (5.15.6)$$

Astfel, relația dintre energia $E(\vec{k})$ şi vectorul de undă $\vec{k}$ se poate scrie sub forma,

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 (k_x - k_{xo})^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 (k_y - k_{yo})^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 (k_z - k_{zo})^2}{2m_3} . \qquad (5.15.7)$$

Masa efectivă a purtătorilor de sarcină, care se observă pe direcția axei mari a elipsoidului se numeşte ***masă efectivă longitudinală***, adică $m_3 = m_\ell^*$. Dacă se măsoară masa efectivă pe direcțiile axelor mici ale elipsoidului atunci se obține ***masa efectivă transversală***, adică, $m_1 = m_2 = m_t^*$. Rezultatele experimentale obținute din studiul rezonanței ciclotronice în Si dau pentru masele efective transversale şi longitudinale ale electronilor valorile $m_t^* = 0{,}19m_0$ şi respectiv, $m_\ell^* = 0{,}98m_0$, unde m_0 este masa electronului liber. Din relația (5.15.7) rezultă că raportul $(m_3/m_1) = (m_\ell^*/m_t^*)$ caracterizează anizotropia suprafețelor izoenergetice. Raportul de

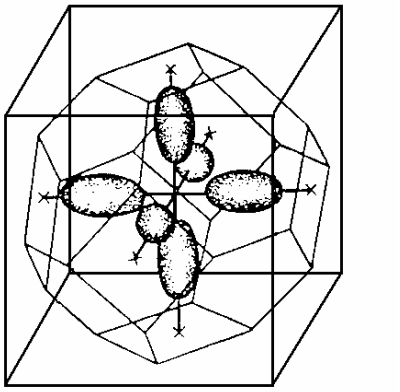


Fig.5.24. Forma şi pozițiile suprafețelor izoenergetice din banda de conducție a Si.

anizotropie în cazul Si este $(m_\ell^*/m_t^*) = 5{,}16$. În figura 5.24 sunt ilustrate pozițiile şi forma celor şase elipsoizi de rotație care reprezintă suprafețele izoenergetice ale electronilor din banda de conducție a Si. Pentru evaluarea masei efective a electronilor din banda de conducție uneori este util ca în loc de masa efectivă anizotropă din cele şase minime echivalente din banda de conducție să se introducă o masă efectivă izotropă m_{dn}^*, care se numeşte ***masă efectivă a densității de stări*** şi care este definită prin relația,

$$m_{dn}^* = (Mm_1m_2m_3)^{1/3}. \qquad (5.15.8)$$

unde M reprezintă numărul minimelor echivalente din prima zonă Brillouin iar m_1, m_2 şi m_3 sunt componentele diagonale ale tensorului masei efective. În cazul Si avem,

$$m_{dn}^* = (6m_t^{*2}m_\ell^*)^{1/3} = 1{,}03m_0. \qquad (5.15.9)$$

Utilizarea noțiunii de masă efectivă a densității de stări înseamnă, în esență, înlocuirea suprafețelor izoenergetice elipsoidale cu nişte suprafețe izoenergetice care au o formă sferică. Maximul absolut

al benzii de valență se află în centrul zonei Brillouin $\Gamma(0,0,0)$, căruia îi corespund stările cu vectorul de undă $\vec{k}=0$. Aşa cum se poate observa din figura 5.23, două din subbenzile care formează banda de valență sunt degenerate în centrul zonei Brillouin iar cea de a treia subbandă, datorită interacțiunii spin-orbită este deplasată în jos cu energia $\Delta E_{so}=0{,}035eV$. Cele două ramuri ale benzii de valență, care sunt degenerate în $\vec{k}=0$, până la o aproximație de ordinul al doilea în dependența energiei de vectorul de undă, sunt descrise de o relație semiempirică de forma,

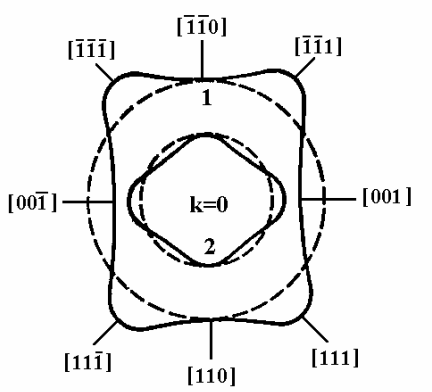


Fig.5.25. Reprezentarea schematică a curbelor care rezultă în urma secționării suprafețelor izoenergetice din banda de valență a Si cu planul (001).

$$E_{1,2}(\vec{k})=E_v-\frac{\hbar^2}{2m_0}\cdot\left[A\vec{k}^2\pm\sqrt{B^2\vec{k}^4+C^2(k_x^2k_y^2+k_y^2k_z^2+k_z^2k_x^2)}\right], \qquad (5.15.10)$$

unde A, B, şi C sunt nişte constante adimensionale $(A=4{,}1\pm0{,}2;\ B=1{,}6\pm0{,}2;\ C=3{,}3\pm0{,}5$. Suprafețele izoenergetice, care sunt descrise de relațiile (5.15.10), sunt nişte suprafețe ondulate (sfere deformate).

În figura 5.25 este ilustrată forma curbelor care rezultă din intersectarea acestor suprafețe cu planul (001). Din această figură rezult că forma suprafețelor izoenergetice este puternic dependentă de direcția vectorului de undă din spațiul vectorilor de undă, iar suprafețele izoenergetice au o formă mult mai complicată decât elipsoizii de rotație. Aceste suprafețe izoenergetice complicate ale benzii de valență pot fi reprezentate şi în acest caz prin nişte suprafețe mai simple, de formă sferică. Într-adevăr, dacă se alege un sistem de coordonate sferice, atunci relația (5.15.10) se poate scrie astfel,

$$E_{1,2} = E_v - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_0}\cdot\left[A \pm \sqrt{B^2 + C^2\sin^2\theta\cdot(\sin^2\varphi\cdot\cos^2\varphi\cdot\sin^2\theta + \cos^2\theta)}\right]. \quad (5.15.11)$$

Dacă se mediază această expresie în raport cu unghiurile θ şi φ, atunci, se poate scrie,

$$E_{1,2}(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_0}\cdot\left[A \pm \left(B^2 + \frac{C^2}{5}\right)^{1/2}\right]. \quad (5.15.12)$$

Această operație de mediere este echivalentă cu a înlocui suprafața ondulată cu o suprafață sferică "mediată". Atât din (5.15.12) cât şi din (5.15.10) se poate observa că în banda de valență a Si sunt două tipuri de goluri, ***golurile grele*** şi ***golurile uşoare***, care corespund celor două ramuri ale legii de dispersie. În cazul simplu, când legea de dispersie este de forma (5.15.12), golurile uşoare au masa efectivă,

$$m^*_{pu} = \frac{m_0}{A + \left(B^2 + \frac{C^2}{5}\right)^{1/2}} = 0{,}16m_0\,, \quad (5.15.13)$$

iar golurile grele au masa efectivă,

$$m^*_{pg} = \frac{m_0}{A - \left(B^2 + \frac{C^2}{5}\right)^{1/2}} = 0{,}52m_0\,. \quad (5.15.14)$$

Astfel, raportul maselor efective pentru cele două tipuri de goluri va fi,

$$\frac{m^*_{pg}}{m^*_{pu}} = 3{,}3\,.$$

Valorile obținute prin măsurători experimentale pentru masele efective ale celor două tipuri de goluri sunt,

$$m^*_{pu} = 0{,}16m_0;\ \ m^*_{pg} = 0{,}49m_0 \ \text{ şi } \ (m^*_{pg}/m^*_{pu}) = 3{,}1\,. \quad (5.15.15)$$

Pentru a treia ramură de dispersie din banda de valență se obține,

$$E_3(\vec{k}) = E_v - E_{so} - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\cdot A\,, \text{ unde } \ E_{so} = 0{,}035\text{eV}\,. \quad (5.15.16)$$

Masa efectivă a acestor goluri este un scalar şi are valoarea,

$$m_{p3}^{*} = \frac{m_0}{A} = 0.2m_0 , \qquad (5.15.17)$$

adică este cuprinsă între masa efectivă a golurilor uşoare şi a golurilor grele. Remarcăm faptul că până în prezent nu s-a putut determina experimental masa efectivă a acestor goluri deoarece banda energetică a acestor goluri este situată cu 0,035 eV sub benzile energetice care corespund golurilor grele şi uşoare.

Subliniem încă odată faptul că distanța energetică minimă dintre maximul absolut al benzii de valență şi minimul absolut al benzii de conducție joacă un rol esențial în analizarea unui mare număr de fenomene fizice. Acest interval energetic minim se numeşte ***bandă energetică interzisă***. Dacă maximul absolut al benzii de valență nu se află în acelaşi punct din interiorul primei zone Brillouin cu punctul de minim absolut al benzii de conducție atunci se spune că semiconductorul are ***benzi energetice indirecte***. În cazul când cele două extreme se află în acelaşi punct din interiorul zonei Brillouin semiconductorul are ***benzi energetice directe***. Din cele arătate mai sus rezultă că Si are benzi energetice indirecte.

5.15.2. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA GERMANIU.

În ce priveşte structura benzilor energetice a Ge încă de la început remarcăm faptul că avem multe elemente de asemănare cu structura benzilor energetice a Si. La fel şi în cazul Si banda de conducție este formată tot prin suprapunerea a trei benzi energetice (Fig. 5.26). Pentru Ge minimul absolut al benzii de conducție se află pe direcția [111] din prima zonă Brillouin şi este situat în punctul de pe frontiera zonei Brillouin. De aici rezultă că în cazul Ge există opt minime echivalente în prima zonă Brilloiun. Suprafețele izoenergetice din vecinătatea acestor minime sunt tot nişte elipsoizi de rotație a căror axe de simetrie coincid cu axele cristalografice [111] (Fig. 5.27), iar legea de dispersie este de forma (5.15.7).

Din măsurătorile de rezonanță ciclotronică pentru masele efective longitudinală şi respectiv, transversală sau obținut valorile,

$$m_1 = m_2 = m_t^{*} = (0{,}082 \pm 0{,}001)m_0 ; \quad m_3 = m_{\ell}^{*} = (1{,}58 \pm 0{,}04)m_0 . \qquad (5.15.18)$$

Aşa cum rezultă din (5.15.5), pătratul raportului dintre semiaxele elipsoizilor este dat de expresia,

$$\frac{m_3}{m_1} = \frac{m_{\ell}^{*}}{m_t^{*}} = 19{,}3 . \qquad (5.15.19)$$

Ținând cont de faptul că centrul elipsoizilor se află pe frontiera zonei Brillouin rezultă că primei zone îi revin numai patru elipsoizi întregi, adică în acest caz, M=4. Banda de valență a Ge are o structură (Fig 5.26) similară cu banda de valență a Si (Fig.5.23). Două din subbenzile care formează banda de valență sunt degenerate în centrul zonei Brillouin, iar legile de dispersie corespunzătoare sunt tot de forma (5.15.10), unde constantele A, B şi C, în acest caz, au valorile,

$$A = 13{,}0 \pm 0{,}2; \;\; B = 8{,}9 \pm 0{,}1; \;\; C = 10{,}3 \pm 0{,}2 . \qquad (5.15.20)$$

Valorile experimentale pentru masele efective ale golurilor grele şi respectiv, uşoare sunt,

$$m_{pu}^{*} = 0{,}04m_0 ; \quad m_{pg}^{*} = 0{,}34m_0 \ . \qquad (5.15.21)$$

Cea de a treia subbandă este deplasată mai jos fată de maximul absolut al benzii de valență, la

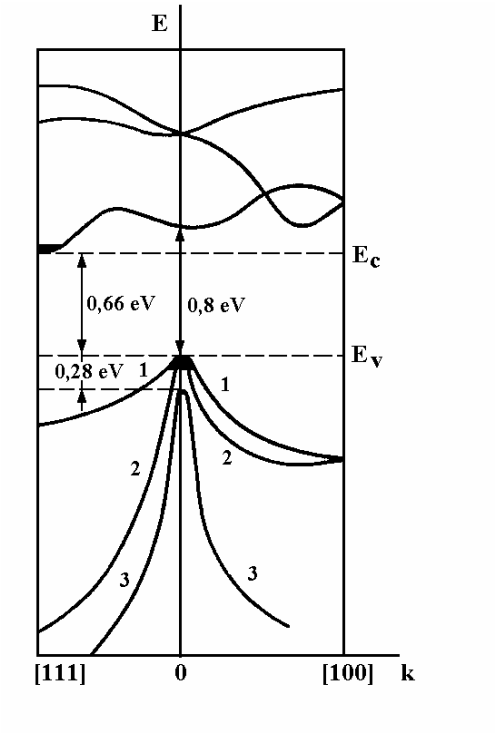


Fig.5.26. Structura benzilor energetice la Ge.

distanța energetică $E_{so} = 0{,}28eV$. Masa efectivă a golurilor care corespund acestei subbenzi nu a fost încă determinată experimental. În încheierea acestui paragraf remarcăm faptul că dintre elementele grupei a IV-a, în afară de Ge şi Si, mai are proprietăți semiconductoare şi staniul cenuşiu (modificația α a Sn). Particularitatea interesantă a structurii benzilor energetice la α-Sn constă în faptul că minimul absolut al benzii de conducție coincide cu maximul absolut al benzii de valență în centrul zonei Brillouin, ($\vec{k} = 0$), adică lărgimea benzii energetice interzise este egală cu zero. Din aceste motive se consideră că α-Sn este un semimetal. Masa efectivă a electronilor din banda de conducție în vecinătatea minimului absolut este $m_n^{*} = 0{,}02m_0$, iar masele efective ale golurilor din vecinătatea maximelor benzii de valență (Fig. 5.28) sunt,

$$m_{pu}^{*} = 0{,}06m_0 \ \text{şi} \ m_{pg}^{*} = 0{,}3m_0 \ .$$

Comparând lărgimile benzilor energetice ale semiconductorilor din grupa a IV-a cu numărul de sarcină (Anexa I) observăm că odată cu creşterea sarcinii nucleului din atomul care formează semiconductorul, scade lărgimea benzii energetice interzise până devine egală cu zero (ca în cazul α-Sn).

5.15.3. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA SELENIU ŞI TELUR.

Seleniul şi telurul fac parte din grupa a VI-a şi au, de asemenea, proprietăți specifice semiconductorilor. Configurațiile electronilor de valență în stările fundamentale ale Se şi Te sunt $4s^2 4p^4$ şi respectiv, $5s^2 5p^4$. Atât Se cât şi Te cristalizează într-o rețea hexagonală puternic anizotropă. Prima zonă Brillouin pentru Se şi Te are forma unei prisme hexagonale (Fig. 5.29), iar principalele puncte de simetrie sunt : $\Gamma(0,0,0)$-centrul zonei Brillouin; $Z\left(0,0,\frac{\pi}{c}\right)$-centrul feței

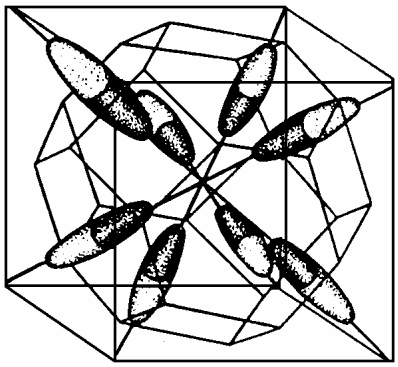


Fig. 5. 27. Suprafețele izoenergetice la Ge.

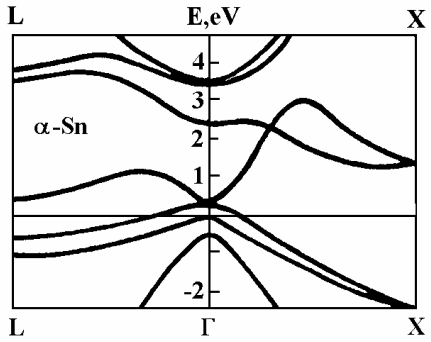


Fig.5.28. Structura benzilor energetice la α — Sn.

hexagonale; $K\left(\frac{\pi}{a},0,0\right)$-mijlocul muchiei mari a prismei hexagonale; $H\left(\frac{\pi}{a},0,\frac{\pi}{c}\right)$- colțul prismei hexagonale din planul $k_x k_y$. Direcția $\overline{\Gamma Z}$ corespunde axei hexagonale c.

Forma benzilor energetice la Se şi Te este similară deoarece au o structură cristalină similară. La fel ca în cazul semiconductorilor din grupa a patra, atât benzile de conducție cât şi benzile de valență provin de la nivelele triplu degenerate 4p şi respectiv, 5p şi deci vor fi formate din câte trei subbenzi.

Anizotropia structurii cristaline la aceste materiale semiconductoare determină o dependență puternică a structurii benzilor energetice de orientarea cristalografică. În particular, valorile maselor efective pe direcția axei hexagonale c $(m_{\|}^{*})$ se vor deosebi mult de valorile maselor efective pe direcția transversală $(m_{\perp}^{*})$.

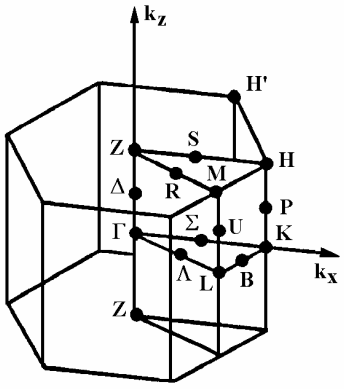


Fig.5.29. Principalele puncte de simetrie din prima zonă Brillouin pentru rețelele hexagonale.

S-a stabilit că maximul benzii de valență şi minimul absolut al benzii de conducție se află în acelaşi punct H, situat pe suprafața zonei Brillouin. Valorile calculate pentru benzile energetice interzise la Se şi Te sunt $E_g = 1{,}4eV$ şi respectiv, $E_g = 0{,}3eV$, în timp ce experimental s-au găsit valorile $E_g = 1{,}8 \div 2eV$, pentru Se şi $E_g = 0{,}34eV$, pentru Te.

5.15.4. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE A COMPUŞILOR SEMICONDUCTORI CU STRUCTURĂ CRISTALINĂ DE TIP SFALERIT SAU WURTZIT.

Este cunoscut faptul că elementele care se află în grupe simetrice față de grupa a patra a sistemului periodic pot forma compuşi semiconductori binari (cu formula chimică A^XB^Y, unde X este numărul grupei din care face parte elementul A, Y este numărul grupei din care face parte elementul B, iar X+Y=8) care pot avea o structură de tip sfalerit sau wurtzit în funcție de condițiile de sinteză. Structura sfaleritică este asemănătoare cu structura de diamant şi constă din două subrețele cubice cu fețe centrate care se întrepătrund. Deosebirea dintre acest tip de rețea şi structura de diamant constă doar în faptul că atomii subrețelelor care se întrepătrund sunt diferiți. De exemplu, aceştia pot fi Zn şi S, ca în cazul blendei de zinc (ZnS) sau In şi Sb ca în cazul InSb. Din aceste motive, structurile cristaline de acest tip mai sunt numite şi structuri de tipul blendei de zinc.

Pe lângă structura cubică a sulfurii de zinc există şi o structură hexagonală, care este

similară cu structura hexagonală a carbonului. Acest tip de structură a fost descoperit inițial în meteoriți iar apoi a fost sintetizat şi în laborator (1967). Diamantul cu structură hexagonală are legături covalente tetraedrice ca şi diamantul cu structură cubică.

La o temperatură de 1300 K forma cubică a ZnS se transformă într-o structură hexagonală. Dacă în această structură toți atomii de Zn şi S ar fi înlocuiți cu atomi de C atunci s-ar obține diamantul cu structură hexagonală.

Cristalul	a, Å	c, Å	Cristalul	a, Å	c, Å
ZnO	3,25	5,12	SiC	3,25	5,21
ZnS	3,81	6,23	Diamant hexagonal	2,52	4,12
ZnSe	3,98	6,53	CdS	4,13	6,75
ZnTe	4,27	6,99	CdSe	4,30	7,02

În figura 5.30 este ilustrată împachetarea straturilor tetraedrale în cazul ZnS cu structură cubică şi respectiv, hexagonală. În ambele structuri legăturile cu vecinii cei mai apropiați sunt tetraedrice. Dacă se ea în considerație numai vecinii de ordinul întâi ai unui atom, nu putem spune dacă cristalul este cubic sau hexagonal. Pentru a preciza structura cristalului este necesar să luăm în considerație şi vecinii de ordinul al doilea. Lungimea legăturii Zn-S (dintre vecinii de ordinul întâi)

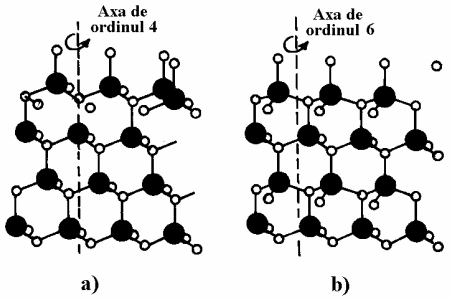


Fig.5.30. Reprezentarea schematică a structurilor cu împachetare tetraedrică în cazul sulfurii de zinc cu structură cubică (a) sau cu structură hexagonală (b). Atomii mari sunt de S, iar cei mici sunt de Zn.

este aproximativ aceeaşi la ambele structuri. De obicei sulfura de zinc cu structură hexagonală se numeşte wurtzit. Prin analogie, cristalele care au o structură similară cu structura hexagonală a sulfurii de zinc se spune că au o structură de tip wurtzit. În continuare dăm câteva exemple de cristale cu structură de tip wurtzit:

Prima zonă Brillouin în cazul cristalelor cu structură de tip sfalerit are aceeaşi formă ca şi în cazul structurii de diamant, adică este un poliedru cu 14 fețe (Fig.5.22). Din grupa acestor cristale un loc deosebit îl ocupă semiconductorii din sistemele $A^{II}B^{VI}$ şi $A^{III}B^{V}$, care au proprietăți semiconductoare interesante şi sunt din ce în ce mai mult utilizați în aplicațiile practice, în special, din domeniul optoelectronicii.

Structura benzilor energetice, atât la compuşii $A^{II}B^{VI}$ cât şi la compuşii $A^{III}B^{V}$, este analizată pornind de la ideea că între structura cristalină a acestor compuşi şi structura cristalină a elementelor din grupa a patra există unele asemănări. Într-adevăr, dispunerea spațială a nodurilor din cele două tipuri de rețele este asemănătoare, deosebirea constă doar în faptul că în cazul structurii de blendă ZnS, atomii A şi B alternează (din aceste motive câmpul periodic al rețelei cristaline la compuşii semiconductori cu structură de tip sfalerit sau wurtzit nu va mai avea un centru de inversie ca în cazul rețelelor de diamant) în timp ce o structură de diamant are în toate nodurile atomi de acelaşi fel.

Potențialul cristalin în cazul structurilor de diamant, este invariant la operația de inversie în raport cu mijlocul distanței dintre doi atomi vecini, adică $U^{IV}(\vec{r}) = U^{IV}(-\vec{r})$. Cum în cazul structurilor cristaline de tipul blendei atomii vecini sunt de natură diferită ele nu vor mai avea un astfel de centru de simetrie iar potențialul cristalin trebuie să conțină şi o componentă antisimetrică care este considerată ca o perturbare slabă. Pentru a ține cont de această particularitate în cazul compuşilor semiconductori ($A^{III}B^{V}$ sau $A^{II}B^{VI}$) atunci când se scrie expresia pentru câmpul potențial selfconsistent se presupune că acesta este rezultatul unei superpoziții dintre câmpul potențial simetric al semiconductorilor din grupa a IV-a, $U^{IV}(\vec{r})$, şi o funcție antisimetrică (în cazul nostru $\Delta U(\vec{r})$), care să reflecte modificarea structurii benzilor energetice atunci când se trece de la o structură de diamant la o structură de tip sfalerit sau wurtzit. Astfel, potențialul cristalin pentru compuşii semiconductori formați din elementele simetrice fată de grupa a IV-a, se poate scrie sub forma,

$$U(\vec{r}) = U^{IV}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}),$$

unde $\Delta U(\vec{r})$ este contribuția antisimetrică la potențialul simetric şi care este determinată numai de natura diferită a atomilor din nodurile rețelei cristaline. Pentru calcularea structurii benzilor energetice la aceşti compuşi semiconductori s-a presupus că substanțele care au o structură cristalină asemănătoare trebuie să aibă şi o structură asemănătoare a benzilor energetice. Această ipoteză se justifică prin faptul că principalele caracteristici ale benzilor energetice sunt determinate de simetria şi structura cristalelor.

Calculele care au fost efectuate pornind de la aceste idei şi utilizând metoda perturbațiilor au arătat că toate caracteristicile cristalelor cu structură de diamant, care rezultă din proprietățile de simetrie, se regăsesc şi în cazul cristalelor cu structură de sfalerit sau wurtzit atâta timp cât este neglijată interacțiunea spin-orbită.

Absența centrului de inversie în cazul compuşilor semiconductori determină deosebiri importante în structura benzilor energetice atunci când se ține cont de interacțiunea spin-orbită. Acest tip de interacțiune nu se poate neglija în special în cazul compuşilor semiconductori formați din elementele grele. De exemplu, în cazul InSb, despicarea spin-orbită este de 0,82eV, în timp ce lărgimea benzii energetice interzise este de 3,5 ori mai mică.

În figura 5.31. este reprezentată calitativ structura benzilor energetice în cazul compuşilor semiconductori cu structură de tip sfalerit. O astfel de schemă a benzilor energetice se obține din analiza principalelor proprietăți de simetrie, la fel ca în cazul semiconductorilor elementari cu structură de diamant.

O particularitate caracteristică a compuşilor semiconductori din grupele $A^{II}B^{VI}$ şi $A^{III}B^{V}$, spre deosebire de semiconductorii din grupa a IV-a, constă în faptul că maximul absolut al benzii de valență cât şi minimul absolut al benzii de conducție se află în centrul zonei Brillouin, adică în $\vec{k} = 0$. Un exemplu în acest sens îl constituie structura benzilor energetice la $GaAs$, care este reprezentată în figura 5.32. De assemenea, suprafețele izoenergetice, din vecinatatea punctelor de extremum, sunt aproximativ sferice. În cadrul aceleiaşi grupe de semiconductori binari ($A^{II}B^{VI}$ sau $A^{III}B^{V}$) lărgimea bemzii energetice interzise, E_g, scade odată cu creşterea numărului de sarcină „mediu" a celor două nuclee care formează compusul semiconductor. Pentru compuşii semiconductori din grupa $A^{III}B^{V}$, atât în maximul benzii de valență cât şi în minimul benzii de conducție, legea de dispersie are un caracter parabolic, iar suprafețele izoenergetice se pot aproxima

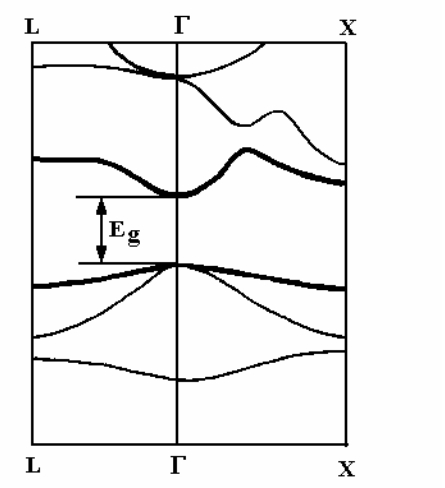


Fig.5.31. Reprezentarea calitativă a structurii benzilor energetice în cazul compuşilor semiconductori binari de tip sfalerit.

prin sfrere. Odată cu creşterea vectorului de undă benzile energetice devin neparabolice, curbura benzilor se micşorează, iar masele efective ale purtătorilor de sarcină cresc.

Din cele arătate în acest paragraf rezultă că una din caracteristicile importante ale structurii de benzilor energetice este lărgimea benzii energetice interzise, E_g, care, în majoritatea cazurilor, se determină experimental. Acest parametru de material este puternic influențat de factorii externi care acționează asupra cristalului şi, în particular, de presiunea hidrostatică sau uniaxială sau de temperatură.

Dependența de temperatură a lărgimii benzii energetice interzise este cauzată atât de dilatarea termică a cristalului, $(dE_g / dT)_t$ cât şi de interacțiunea purtătorilor de sarcină cu oscilațiile

termice ale rețelei cristaline, $(dE_g / dT)_f$. Prin urmare, variația totală a lărgimii benzii energetice a semiconductorilor cu temperatura se poate exprima sub forma,

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_t + \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_f .$$

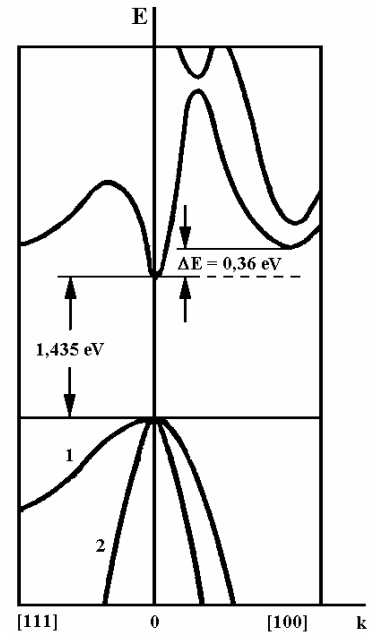


Fig. 5.32. Structura benzilor energetice la GaAs.

Interacțiunea purtătorilor de sarcină cu oscilațiile atomilor din nodurile rețelei cristaline determină numai o deplasare a benzilor energetice fără a modifica forma ramurilor din legea de dispersie în timp ce dilatarea termica poate determina chiar modificarea razei de curbură a benzilor. Mărimea (dE_g / dT) poate fi atât pozitivă cât şi negativă. De exemplu pentru InSb avem,

$$\frac{dE_g}{dT} = -2{,}9 \cdot 10^{-4}\,\text{eV/K},$$

în timp ce pentru compusul semiconductor PbTe,

$$\frac{dE_g}{dT} = 4 \cdot 10^{-4}\,\text{eV/K} .$$

Pentru majoritatea semiconductorilor coeficientul termic al benzii energetice interzise este negativ, adică,

$$\alpha = (dE_g / dT) < 0,$$

iar dependența $E_g = E_g(T)$ se poate exprima printr-o funcție lineară, de forma,

$$E_g(T) = E_{go} + \alpha T,$$

în care E_{go} şi α pot fi determinați experimental. Uneori dependența $E_g = E_g(T)$ poate fi o funcție mai complicată. De exemplu, în cazul GaAs, dependența lărgimii benzii energetice interzise de temperatură, este dată de o funcția de forma,

$$E_g(T) = 1{,}52 - \frac{5{,}8 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 300}, eV \ .$$

Remarcăm faptul că între coeficientul termic al benzii energetice interzise, cauzat de dilatarea termică şi coeficientul baric al benzii energetice interzise, $\gamma_P = (dE_g / dP)$ se poate stabili relația termodinamică,

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_t = -3 \cdot \frac{\alpha_\ell}{\chi} \cdot \left(\frac{dE_g}{dP}\right),$$

unde α_ℓ este coeficientul de dilatare termică lineară a cristalului, iar χ este coeficientul de compresibilitate a cristalului.

CAPITOLUL VI

STATISTICA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ.

Statistica purtătorilor de sarcină joacă un rol important atât în înțelegerea fenomenelor electrice şi optice care au loc în semiconductori cât şi pentru a găsi dependența dintre aceste fenomene şi natura sau concentrația impurităților în funcție de temperatură. Problema poate fi pusă şi altfel. Dacă rezultatele experimentale cu privire la dependența de temperatură a concentrației electronilor sau golurilor sunt analizate cu ajutorul relațiilor teoretice ale statisticii purtătorilor de sarcină, atunci se pot determina nivelele energetice cauzate de impurități sau de alte defecte structurale cât şi concentrațiile acestora. Statistica purtătorilor de sarcină constă din două momente importante:

- găsirea numărului de stări cuantice posibile pentru purtătorii de sarcină şi,
- determinarea efectivă a distribuției purtătorilor de sarcină pe aceste stări la echilibru termodinamic.

6.1. DENSITĂȚILE DE STĂRI PENTRU ELECTRONI ŞI GOLURI.

Densitatea de stări energetice se defineşte ca fiind numărul de stări energetice g(E) care revine unui interval unitar de energie. Prin definiție,

$$g(E)=\frac{dZ}{dE}=\frac{dZ}{dV_{\vec{k}}}\cdot\frac{dV_{\vec{k}}}{dE}, \qquad (6.1.1)$$

unde $dV_{\vec{k}}$ reprezintă volumul elementar din spațiul vectorilor de undă $\vec{k}$. Mărimea $(dZ/dV_{\vec{k}})$ reprezintă numărul stărilor cuantice din unitatea de volum a spațiului vectorilor de undă. Numărul stărilor cuantice dZ, cuprinse în intervalul energetic de la E la E+dE şi raportat la unitatea de volum a cristalului, se poate scrie sub forma,

$$dZ=g(E)dE. \qquad (6.1.2)$$

Calcularea în cazul general a densității de stări g(E) este o problemă dificilă deoarece suprafețele

izoenergetice $E(\vec{k})$ pot avea o formă destul de complexă. Să calculăm mai întâi numărul stărilor cuantice dZ dintr-un cristal cu volumul $V = L_x L_y L_z$. Ținând cont de condiția de cuantificare a cvasiimpulsului $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ în spațiul vectorilor de undă $\vec{k}$, numărul stărilor permise va fi egal cu numărul valorilor posibile ale vectorilor de undă şi deci,

$$dZ = dn_x dn_y dn_z = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \cdot \frac{L_y}{2\pi} dk_y \cdot \frac{L_z}{2\pi} dk_z , \tag{6.1.3}$$

sau,

$$dZ = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} dV_{\vec{k}} . \tag{6.1.4}$$

Prin urmare, numărul de stări cuantice din unitatea de volum a cristalului $(V = 1cm^3)$, care revine unității de volum din spațiul vectorilor de undă $\vec{k}$, va fi,

$$\frac{dZ}{dV_{\vec{k}}} = \frac{1}{(2\pi)^3}, \tag{6.1.5}$$

şi, ținând cont de relațiile (6.1.1) şi (6.1.5), rezultă,

$$g(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{dV_{\vec{k}}}{dE} . \tag{6.1.6}$$

Remarcăm faptul că această mărime trebuie înmulțită cu 2 deoarece fiecărui nivel energetic, caracterizat de numerele cuantice k_x, k_y şi k_z îi corespund două stări cu valorile spinului +1/2 şi -1/2. Vom ține cont de factorul de spin ceva mai târziu, în formula finală.

In continuare vom calcula volumul $dV_{\vec{k}}$, din spațiul vectorilor de undă, în care energie variază de la E la E+dE. Pentru diferite forme ale legii de dispersie în benzile energetice permise se poate calcula forma explicită a densității de stări g(E).

1. CAZUL BENZII ENERGETICE DE CONDUCȚIE PARABOLICE CU MINIMUL E_c ÎN $\vec{k} = 0$ ŞI MASĂ EFECTIVĂ SCALARĂ PENTRU ELECTRONI.

Legea de dispersie în vecinătatea minimului absolut E_C va avea forma,

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_n^*} . \tag{6.1.7}$$

Remarcăm faptul că o astfel de lege de dispersie se observă în cazul unor compuşi semiconductori din grupele $A^{III}B^{V}$ şi $A^{II}B^{VI}$. In acest caz suprafaţa izoenergetică în spaţiul vectorilor de undă are forma unei sfere cu raza,

$$\left|\vec{k}\right| = \sqrt{\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot(E-E_c)},$$

iar volumul acestei sfere se poate scrie sub forma,

$$V_{\vec{k}} = \frac{4\pi\left|\vec{k}\right|^3}{3} = \frac{4\pi}{3}\left[\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot(E-E_c)\right]^{3/2}.$$

Variaţia $dV_{\vec{k}}$ a volumului $V_{\vec{k}}$, când energia variază de la E la E+dE va fi,

$$dV_{\vec{k}} = (\partial V_{\vec{k}}/\partial E)dE = 2\pi(2m_n^*/\hbar^2)^{3/2}(E-E_c)^{1/2}dE,$$

de unde, pentru densitatea de stări g(E), se poate scrie expresia,

$$g(E) = 2\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\frac{dV_{\vec{k}}}{dE} = 4\pi\cdot\left[\frac{2m_n^*}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(E-E_c)^{1/2}. \qquad (6.1.8)$$

2. CAZUL CÂND BANDA DE CONDUCŢIE ESTE UN ELIPSOID DE ROTAŢIE ŞI ARE MINIMUL E_c ÎN PUNCTUL $\vec{k}_o(k_{xo},k_{yo},k_{zo})$ DIN INTERIORUL ZONEI BRILLOUIN.

In acest caz legea de dispersie în vecinătatea minimului E_c are forma,

$$E(\vec{k}) = E_c + \sum_{i=1}^{3}\frac{\hbar^2(k_i-k_{io})^2}{2m_{ni}^*},$$

unde m_{ni}^* sunt componentele tensorului masei efective a electronului din banda de conducţie, iar i=x,y,z sau i=1,2,3. O astfel de lege de dispersie o găsim în cazul benzii de conducţie la Ge şi Si. Numărul minimelor echivalente este determinat de simetria punctului $\vec{k}_0$ şi, atunci când se calculează funcţia densităţii de stări pentru banda de conducţie, trebuie avut în vedere numărul minimelor complete, M, care intră în prima zonă Brillouin. Reamintim că M=6 în cazul Si, iar în cazul Ge M=4. In vecinătatea fiecăruia din minimele absolute echivalenţe, E_C, suprafeţele izoenergetice din spaţiul $\vec{k}$ au forma unui elipsoid cu semiaxele,

$$a_i = \left[\frac{2m_{ni}^*}{\hbar^2}\cdot(E-E_c)\right]^{1/2}, \qquad i=1,2,3.$$

Volumul unui astfel de elipsoid este dat de expresia,

$$V_{\vec{k}} = \frac{4\pi}{3}\cdot a_1a_2a_3,$$

şi, ținând cont de relația de mai sus pentru mărimile $a_i(i=1,2,3)$, obținem imediat,

$$V_{\vec{k}} = \frac{4\pi}{3}\cdot(m_{n1}^*m_{n2}^*m_{n3}^*)^{1/2}\cdot\left[\frac{2}{\hbar^2}\cdot(E-E_c)\right]^{3/2}\cdot$$

Variația $dV_{\vec{k}}$ a volumului din spațiul vectorilor de undă, când energia variază de la E la E+dE, va fi,

$$dV_{\vec{k}} = 2\pi(m_{n1}^*m_{n2}^*m_{n2}^*)^{1/2}\cdot\left[\frac{2}{\hbar^2}\right]^{3/2}\cdot(E-E_c)^{1/2}dE.$$

Astfel, pentru densitatea de stări $g_n(E)$ din minimul n al benzii de conducție, obținem următoarea expresie,

$$g_n(E) = 2\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\frac{dV_{\vec{k}}}{dE} = 4\pi(m_{n1}^*m_{n2}^*m_{n3}^*)^{1/2}\cdot\left[\frac{2}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(E-E_c)^{1/2}.$$

Ținând cont de faptul că minimele sunt echivalente, pentru densitatea de stări globală din banda de conducție, avem,

$$g(E) = \sum_{n=1}^{M} g_n(E) = Mg_n(E) = 4\pi(M^2m_{n1}^*m_{n2}^*m_{n3}^*)^{1/2}\cdot\left[\frac{2}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(E-E_c)^{1/2}. \qquad (6.1.9)$$

Această expresie se poate aduce la o formă similară cu expresia (6.1.8) dacă se introduce noțiunea de ***masă efectivă a densității de stări*** în banda de conducție,

$$m_{dn}^* = (M^2m_{n1}^*m_{n2}^*m_{n3}^*)^{1/3}.$$

Astfel, relația (6.1.9) se poate scrie sub forma,

$$g(E) = 4\pi\left[\frac{2m_{dn}^*}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(E-E_c)^{1/2}, \qquad (6.1.10)$$

care seamănă cu expresia (6.1.8) unde acum masa efectivă a electronilor este înlocuită cu masa efectivă a densității de stări.

3. CAZUL CĂND BANDA DE VALENȚĂ ARE MAXIMUL E_v ÎN $\vec{k}=0$, IAR SUPRAFAȚA IZOENERGETICĂ ESTE SFERICĂ.

Legea de dispersie în vecinătatea maximului E_V în acest caz va avea forma,

$$E(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_p^*}\cdot \tag{6.1.11}$$

Procedând în mod similar ca la punctul 1, pentru funcția densității de stări se obține,

$$g(E) = 4\pi\left[\frac{2m_p^*}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(E_v - E)^{1/2}\cdot \tag{6.1.12}$$

4.CAZUL CÂND BANDA DE VALENȚĂ ESTE DEGENERATĂ ÎN $\vec{k}=0$.

La Ge şi Si, de exemplu, banda de valență este degenerată în punctul de maxim $\vec{k}=0$. In acest punct se suprapun două subbenzi a căror suprafețe izoenergetice din vecinătatea lui pot fi exprimate prin sfere şi sunt caracterizate prin masele efective ale golurilor grele (m_{pg}^*) şi respectiv, uşoare (m_{pu}^*). Densitatea totală de stări din banda de valență va fi egală cu suma densităților de stări din cele două subbenzi, adică,

$$g(E) = g_1(E) + g_2(E) = 4\pi\cdot\left[\frac{2}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(m_{pu}^{*3/2} + m_{pg}^{*3/2})\cdot(E_v - E)^{1/2}.$$

Dacă se introduce noțiunea de ***masă efectivă a densității de stări*** pentru golurile din banda de valență,

$$m_{dp}^* = (m_{pu}^{*3/2} + m_{pg}^{*3/2})^{2/3}, \tag{6.1.13}$$

atunci, funcția densității de stări va avea forma,

$$g(E) = 4\pi\left[\frac{2m_{dp}^*}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(E_v - E)^{1/2}. \tag{6.1.14}$$

Observăm din nou că această formă pentru funcția densității de stări a golurilor din banda de valență, când aceasta este degenerată în centrul zonei Brillouin, este similară cu funcția densității de stări

(6.1.12) pentru cazul când banda de valență nu este degenerată.

6.2. FUNCȚIA DE DISTRIBUȚIE A ELECTRONILOR ŞI GOLURILOR PE STARILE ENERGETICE.

Distribuția electronilor şi golurilor pe stările din benzile energetice permise satisface principiul lui Pauli. Fermi şi Dirac au extins ideea lui Pauli pentru electronii din atom la o colectivitate oarecare de electroni care se află la echilibru termodinamic. In cadrul acestor reprezentări putem afirma că pentru sistemul format din electroni şi rețeaua cristalină, la echilibru termodinamic, electronii la temperaturi coborâte nu vor ocupa numai stările cu energie minimă ca în cazul particulelor clasice ci vor fi distribuiți pe stările energetice conform funcției de distribuție Fermi-Dirac f(E,T). Această funcție reprezintă probabilitatea ca starea cuantică cu energia E şi la temperatura T să fie ocupată de un electron. Expresia acestei funcții are forma,

$$f(E,T)=\left[1+\exp\left(\frac{E-F}{k_0T}\right)\right]^{-1}, \qquad (6.2.1)$$

unde F este un parametru al distribuției care se numeşte energie Fermi sau nivel Fermi. Nivelul Fermi este strâns legat de caracteristicile termodinamice ale sistemului. Astfel, el se poate defini ca fiind creşterea energiei libere a sistemului în urma adăugării unui electron dacă volumul şi temperatura rămân constante. Pentru moment nu vom analiza în detaliu semnificația termodinamică a mărimii F care, deocamdată, o vom considera ca fiind o energie caracteristică ce depinde de tipul semiconductorului, compoziția sau starea fizică (temperatura, presiunea, etc.) şi a cărei valoare urmează să fie determinată. Pentru a sublinia semnificația fizică a energiei Fermi să analizăm câteva cazuri particulare simple. Pentru început să presupunem $T\to 0$ şi, ținând cont de relația (6.2.1), obținem,

$$\lim_{T\to 0} f(E,T)=\begin{cases}1, & \text{daca } E<F,\\ 0, & \text{daca } E>F.\end{cases}$$

Mai observăm faptul că pentru $T\to 0$ funcția (6.2.1) este discontinuă în punctul E=F. În figura 6.1 este reprezentată funcția f(E,T) pentru diferite valori ale temperaturii T. Remarcăm faptul că dacă T=0, atunci sunt ocupate toate stările pentru care E<F în timp ce, pentru E>F, sunt libere toate stările. Probabilitatea de ocupare a stării cuantice E=F este egală cu 0,5. Astfel, în cazul considerat, semnificația fizică a energiei Fermi constă în faptul că ea reprezintă energia maximă pe care o pot avea electronii la T=0. Prin urmare, nivelul Fermi reprezintă o linie de demarcare între nivelele energetice ocupate de electroni şi nivelele energetice rămase libere. Să considerăm în continuare cazul $T\neq 0$. Mai întâi să observăm faptul că probabilitatea de ocupare a stării cu energia E=F este întotdeauna egală cu 0.5, indiferent de temperatura la care se află sistemul. Pentru valori ale energiei $E<<F$, observăm că funcția $f(E,T)\approx 1$, iar pentru $E\gg F$ putem scrie,

$$f(E,T) \approx \exp\left(\frac{F}{k_0 T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right).$$

Astfel, într-un interval energetic de câțiva $k_0 T$, în jurul valorii E=F, probabilitatea de ocupare a stărilor energetice suferă o variație puternică. Intervalul de energii în care funcția de distribuție suferă o variație puternică este cu atât mai îngust cu cât temperatura este mai mică. Când $T \to 0$ acest interval se reduce la un punct E=F. Sistemele cuantice descrise de funcția de distribuție Fermi-Dirac

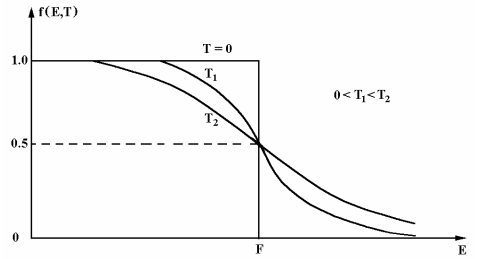


Fig.6.1.Dependența distribuției Fermi-Dirac în funcție de energia E la diferite temperaturi când F=5eV.

(6.2.1) se numesc ***sisteme degenerate.*** Probabilitatea ca starea cuantică cu energia E să fie liberă este dată de relația,

$$f_p(E,T) = 1 - f(E,T) = \left[1 + \exp\left(\frac{F-E}{k_0 T}\right)\right]^{-1}. \qquad (6.2.2)$$

Calculele care se efectuează pentru anumite mărimi fizice se pot simplifica mult dacă nivelul Fermi se află în banda energetică interzisă a semiconductorului, la o distanță de cel puțin $(2 \div 3)k_0 T$ de marginea inferioară a benzii de conducție E_c. In aceste condiții,

$$\exp\left(\frac{E-F}{k_0 T}\right) \gg 1,$$

şi funcția de distribuție Fermi-Dirac (6.2.1) se poate aproxima prin funcția de distribuție clasică a lui Boltzmann,

$$f(E,T) = C \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right), \qquad (6.2.3)$$

unde C este o constantă. Sistemele termodinamice care sunt descrise de funcția de distribuție (6.2.3) se numesc ***sisteme nedegenerate.*** Funcția de distribuție clasică se deosebeşte de funcția de distribuție cuantică nu numai prin forma relației matematice ci şi prin faptul că în cadrul fizicii clasice

se pot calcula separat energia cinetică şi energia potențială în timp ce în fizica cuantică se poate determina numai energia totală.

6.3.CALCULAREA CONCENTRAȚIEI ELECTRONILOR DIN BANDA DE CONDUCȚIE ŞI A GOLURILOR DIN BANDA DE VALENȚĂ.

Cunoscând numărul de stări dZ, dat de formula (6.1.2), în intervalul energetic de la E la E+dE, cât şi probabilitatea de ocupare a acestor stări, exprimată prin relația (6.2.1), pentru numărul electronilor dn, care se găsesc pe aceste stări, putem scrie expresia,

$$dn = f(E,T)g(E)dE\ .$$

Concentrația globală a electronilor pentru care intervalul posibil al energiilor este cuprins între E_1 şi E_2 va fi dată de integrala,

$$n = \int_{E_1}^{E_2} f(E,T)g(E)dE\ . \qquad (6.3.1)$$

Această relație este destul de generală şi o vom utiliza pentru a calcula concentrațiile purtătorilor de sarcină liberi. Pentru început vom exprima concentrațiile electronilor sau golurilor libere în funcție de nivelul Fermi şi apoi vom vedea cum se poate determina poziția nivelului Fermi. Dacă $E_{c,min}$ este marginea inferioară, iar $E_{c,max}$ este marginea superioară a benzii de conducție, atunci, conform relației (6.3.1), concentrația electronilor liberi din banda de conducție se poate scrie sub forma,

$$n_0 = \int_{E_{c,min}}^{E_{c,max}} f(E,T)g(E)dE. \qquad (6.3.2)$$

Ținând cont de faptul că funcția f(E,T) scade rapid pentru valori ale energiei E>F, putem înlocui limita superioară din integrala (6.3.2) cu ∞. Socotind energia de la $E_{c,min} = E_c$ şi introducând (6.1.10) şi (6.2.1) în (6.3.2) obținem,

$$n_o = 4\pi\left[\frac{2m_{dn}^*}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E-E_c)^{1/2}dE}{1+\exp\left(\frac{E-F}{k_0T}\right)}\ .$$

Dacă se fac notațiile,

$$\varepsilon = \frac{E - E_c}{k_0 T} \quad \text{şi} \quad \xi = \frac{F - E_c}{k_0 T}, \tag{6.3.3}$$

atunci concentrația electronilor liberi din banda de conducție se poate scrie sub forma,

$$n_o = N_c \cdot F_{1/2}(\xi), \tag{6.3.4}$$

unde mărimea,

$$N_c = 2 \cdot \left[\frac{2\pi m_{dn}^* k_0 T}{h^2} \right]^{3/2}, \tag{6.3.5}$$

se numeşte ***densitate efectivă de stări*** în banda de conducție iar integrala,

$$F_{1/2}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon - \xi}}, \tag{6.3.6}$$

poartă denumirea de ***integrală Fermi de ordinul 1/2.*** Să calculăm în continuare concentrația golurilor libere din banda de valență. Numărul golurilor dp a căror energie este cuprinsă în intervalul de la E la E+dE este egal cu produsul dintre numărul de stări permise dZ=g(E)dE, unde în acest caz densitatea de stări g(E) este dată de formula (6.1.14), iar probabilitatea ca aceste stări să fie ocupate cu goluri de formula (6.2.2). Prin urmare putem scrie,

$$dp = 4\pi \left[\frac{2m_{dp}^*}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{F - E}{k_0 T} \right) \right]^{-1} \cdot (E_v - E)^{1/2} dE.$$

Astfel, concentrația golurilor libere din banda de valență va fi dată de expresia,

$$p_o = 4\pi \left[\frac{2m_{dp}^*}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(E_v - E)^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{F - E}{k_0 T} \right)} dE, \tag{6.3.7}$$

unde limita inferioară a benzii de valență $E_{v,min}$ s-a înlocuit cu $-\infty$ deoarece funcția de distribuție $f_p(E,T)$ variază foarte rapid cu energia E, iar limita superioară s-a înlocuit cu E_v. Dacă în integrala (6.3.7) facem schimbările de variabilă,

$$\frac{E_v - E}{k_0 T} = \varepsilon \quad \text{şi} \quad \frac{E_v - F}{k_0 T} = \eta,$$

atunci concentrația golurilor se poate scrie sub forma,

$$p_0 = 4\pi\left[\frac{2m_{dp}^* k_0 T}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1+e^{\varepsilon-\eta}} = N_v F_{1/2}(\eta), \tag{6.3.8}$$

unde,

$$N_v = 2 \cdot \left[\frac{2\pi m_{dp}^* k_0 T}{h^2}\right]^{3/2},$$

este densitatea efectivă de stări din banda de valență, iar $F_{1/2}(\eta)$ este integrala Fermi pentru goluri şi are aceeaşi formă (6.3.6) ca şi pentru electroni, adică,

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1+e^{\varepsilon-\eta}} \quad . \tag{6.3.9}$$

Aşa cum rezultă din relațiile (6.3.4) şi (6.3.8), atât concentrația electronilor n_o cât şi concentrația golurilor p_o depind de temperatura T şi de nivelul Fermi F. In multe situații concrete, când se efectuează calcule pentru anumite fenomene de transport cu participarea purtătorilor de sarcină din banda de conducție sau din banda de valență, se obțin integrale de forma (6.3.6) sau (6.3.9) în care energia redusă ε de la numărătorul expresiei de sub integrală este la o altă putere decât $\frac{1}{2}$. Aceste integrale se numesc ***integrale Fermi generalizate*** şi au forma,

$$F_j(\eta) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon^j d\varepsilon}{1+e^{\varepsilon-\eta}}, \tag{6.3.10}$$

unde $\Gamma(j+1)$ este funcția gama. Se poate observa uşor că, dacă j=1/2, atunci integralele (6.3.10) au forma obişnuită a integralelor Fermi de ordin 1/2. Când se calculează concentrațiile purtătorilor de sarcină, în anumite situații practice, este utilă exprimarea integralelor Fermi-Dirac de ordin 1/2 sub formă de funcții analitice simple. Astfel, în cazul când nivelul Fermi redus se află în intervalul $-\infty < \eta \le -2$, integrala Fermi (6.3.9) se poate exprima cu bună aproximație prin funcția simplă,

$$F_{1/2}(\eta) = e^{\eta}. \tag{6.3.11}$$

Eroarea relativă în acest caz este $\delta F_{1/2}(\eta) \le 5$. Această aproximație este utilizată în cazul ***semiconductorilor nedegenerați*** pentru calcularea concentrațiilor purtătorilor de sarcină. Cu o precizie mai bună integrala Fermi poate fi exprimată prin funcția,

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{e^{\eta}}{1+0{,}27e^{\eta}}, \tag{6.3.12}$$

când nivelul Fermi redus se află în intervalul $-\infty < \eta < 1{,}3$. Eroarea relativă în acest caz este $\delta F_{1/2}(\eta) \le 3\%$. Observăm că funcția (6.3.11) este valabilă atât pentru semiconductorii nedegenerați cât şi pentru semiconductorii cu degenerare slabă. In cazul semiconductorilor degenerați, când nivelul Fermi redus este cuprins în domeniul de valori $5 < \eta < \infty$, integrala Fermi de ordin 1/2 se poate exprima prin funcția,

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \eta^{3/2}. \tag{6.3.13}$$

Variația erorii relative a funcțiilor de aproximare în raport cu nivelul Fermi redus în cazul aproximațiilor (6.3.11) şi (6.3.12) este ilustrată în figura 6.2.

Comparând relațiile (6.3.6) şi (6.3.9) observăm că integralele Fermi-Dirac $F_{1/2}(\eta)$ şi $F_{1/2}(\xi)$ au aceeaşi formă atât pentru electroni cât şi pentru goluri. Astfel, şi în cazul integralei $F_{1/2}(\xi)$ pentru electroni putem utiliza aproximațiile,

$$F_{1/2}(\xi) = e^{\xi}, \qquad \text{pentru} \quad -\infty < \xi \le -2; \tag{6.3.14}$$

$$F_{1/2}(\xi) = \frac{e^{\xi}}{1+0{,}27e^{\xi}}, \qquad \text{pentru} \quad -\infty < \xi \le 1{,}3; \tag{6.3.15}$$

$$F_{1/2}(\xi) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \xi^{3/2}, \qquad \text{pentru} \quad 5 < \xi < \infty. \tag{6.3.16}$$

Ținând cont de (6.3.3), (6.3.4) şi (6.3.14), pentru concentrația electronilor din banda de conducție a unui semiconductor nedegenerat, putem scrie relația,

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_0 T}\right), \tag{6.3.17}$$

care permite o interpretare fizică simplă. Factorul exponențial reprezintă probabilitatea de ocupare a nivelului energetic E_c în cazul clasic al statisticii Maxwell-Boltzmann, iar N_c reprezintă numărul de stări din unitatea de volum care au energia E_c. Astfel, în cazul unui semiconductor nedegenerat, concentrația electronilor din banda de conducție se poate exprima ca în cazul unui sistem clasic cu N_c nivele energetice în unitatea de volum şi care au toate aceeaşi energie E_c. Dacă în formula (6.3.5) înlocuim constantele $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$, $m_0 = 9{,}109 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg}$ şi

$k_0 = 1{,}380 \cdot 10^{-23} J/K$, atunci, pentru densitatea efectivă de stări, putem scrie expresia,

$$N_c = 2{,}5094 \cdot 10^{25} \cdot \left[\frac{m_{dn}^*}{m_0} \cdot \frac{T}{300} \right]^{3/2}, \frac{stari}{m^2}, \qquad (6.3.18)$$

unde m_0 este masa electronului liber. În mod similar, pentru concentrația golurilor din banda de

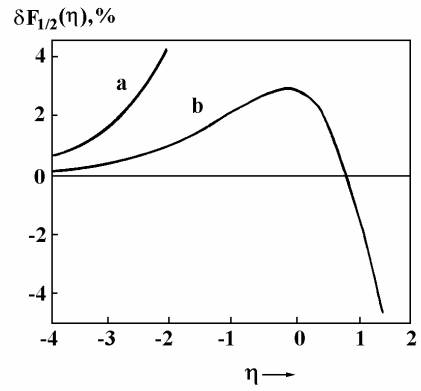


Fig.6.2. Eroarea relativă $\delta F_{1/2}(\eta)$ în funcție de nivelul Fermi redus când integrala Fermi-Dirac $F_{1/2}(\eta)$ este aproximată prin funcții analitice simple: a-funcția (6.3.11); b-funcția (6.3.12).

valență, în cazul unui semiconductor nedegenerat, din relațiile (6.3.8) şi (6.3.11), rezultă imediat,

$$p_0 = N_v \cdot \exp\left(-\frac{F - E_v}{k_0 T} \right), \qquad (6.3.19)$$

unde, densitatea efectivă de stări din banda de valență este dată de expresia,

$$N_v = 2{,}5094 \cdot 10^{25} \cdot \left[\frac{m_{dp}^*}{m_0} \cdot \frac{T}{300} \right]^{3/2}, \frac{stari}{m^3} . \qquad (6.3.20$$

Dacă T=300K iar $m_{dp}^* = m_{dn}^* = m_o$, atunci $N_c = N_v = 2{,}5094 \cdot 10^{25} stări/m^3$. In semiconductorii nedegenerați concentrațiile purtătorilor de sarcină liberi sunt mult mai mici decât densitățile de stări în timp ce în semiconductorii degenerați situația este inversă. Astfel, comparând concentrațiile purtătorilor de sarcină liberi cu densitățile de stări, date de relațiile (6.3.18) şi (6.3.20),

putem spune imediat dacă semiconductorul este degenerat sau nu.

Analizând relațiile (6.3.17) şi (6.3.19) observăm că raportul n_0 / p_0 depinde, în principal, de poziția nivelului Fermi F față de marginile benzilor energetice permise. Astfel, concentrația purtătorilor de sarcină va fi mai mare în acea bandă energetică față de care nivelul Fermi este mai apropiat. Purtătorii de sarcină din această bandă vor fi majoritari. Prin urmare, într-un semiconductor cu conducție electronică (de tip n), nivelul Fermi va fi mai apropiat de banda de conducție iar într-un semiconductor cu conducție de goluri (de tip p), nivelul Fermi va fi mai apropiat de banda de valență. De la această regulă pot face excepție semiconductorii cu benzi energetice interzise înguste în care masele efective ale electronilor şi golurilor diferă între ele mult.

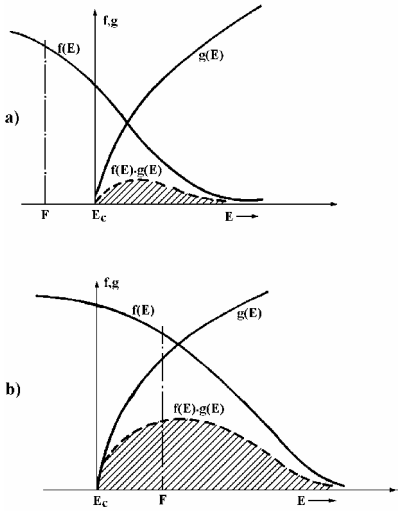


Fig.6.3. Interpretarea grafică a expresiei (6.3.2) pentru concentrația electronilor în cazul unui semiconductor nedegenerat (a) şi în cazul unui semiconductor degenerat (b).

Interpretarea grafică a formulei (6.3.2) pentru concentrația electronilor într-un semiconductor de tip n este ilustrată în figura 6.3. In cazul unui semiconductor de tip n nedegenerat nivelul Fermi se află sub marginea inferioară a benzii de conducție (figura 6.3a) în timp ce într-un semiconductor degenerat se află deasupra benzii de conducție. Curbele întrerupte reprezintă produsul dintre densitatea de stări g(E) şi funcția de distribuție f(E,T), iar suprafețele haşurate sunt proporționale cu concentrațiile electronilor. Remarcăm faptul că în cazul semiconductorului nedegenerat concentrația electronilor este mult mai mică decât în cazul semiconductorului degenerat.

Ținând cont de relațiile (6.3.4) şi (6.3.16), pentru concentrația electronilor din banda de conducție a unui semiconductor degenerat de tip n, se obține expresia,

$$n_o = \frac{4N_c}{3\sqrt{\pi}} \cdot \left[\frac{F - E_c}{k_0 T}\right]^{3/2} = \frac{8\pi}{3} \cdot \left[\frac{2m^*_{dn}}{h^2}\right]^{3/2} \cdot (F - E_c)^{3/2}. \qquad (6.3.21)$$

In mod similar, pentru concentrația golurilor din banda de valență a unui semiconductor degenerat de tip p, avem,

$$p_0 = \frac{4N_v}{3\sqrt{\pi}} \cdot \left[\frac{E_v - F}{k_0 T} \right]^{3/2} = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{2m_{dp}^*}{h^2} \right]^{3/2} \cdot (E_v - F)^{3/2}. \qquad (6.3.22)$$

Aşa cum rezultă din expresiile (6.3.21) şi (6.3.22), în cazul degenerării puternice, concentrațiile purtătorilor de sarcină nu mai depind de temperatură. Aşa cum subliniam mai sus, în semiconductorii degenerați concentrațiile purtătorilor de sarcină sunt mai mari. Pentru a justifica această afirmație să presupunem că avem un semiconductor de tip n degenerat în care nivelul Fermi intră în banda de conducție cu energia $F - E_c = 5k_0T$. Ținând cont de relația (6.3.21) şi presupunând $m_{dn}^* = m_0$ şi T=300 K , obținem imediat,

$$n_0 = \frac{8\pi}{3} \cdot \left[\frac{10 m_0 k_0 T}{h^2} \right]^{3/2} \cong 2{,}1 \cdot 10^{26} \frac{\text{electroni}}{m^3} \ . \qquad (6.3.24)$$

Aşa cum rezultă din (6.3.24) şi 6.3.18) într-un semiconductor degenerat concentrația purtătorilor de sarcină este mai mare decât densitatea de stări.

6.4. CONCENTRAȚIILE ELECTRONILOR ŞI GOLURILOR ÎN SEMICONDUCTORUL INTRINSEC.

Prin definiție, un semiconductor fără impurități sau defecte structurale este numit ***intrinsec***, iar concentrația electronilor este egală cu concentrația golurilor, adică,

$$n_0 = p_0 = n_i, \qquad (6.4.1)$$

unde n_i se numeşte ***concentrație intrinsecă***. Din relațiile (6.3.17), (6.3.18) şi (6.3.25) rezultă imediat că,

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{k_0 T} \right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T} \right), \qquad (6.4.2)$$

Din (6.4.2), pentru concentrația intrinsecă a purtătorilor de sarcină, se obține formula,

$$n_0 = p_0 = n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T} \right). \qquad (6.4.3)$$

Dacă lărgimea benzii energetice interzise este semnificativ mai mare decât k_0T iar masele efective m_{dn}^* şi m_{dp}^* nu diferă prea mult între ele, atunci concentrația intrinsecă n_i este mult mai mică decât

densitățile de stări N_c sau N_v. Aşa cum se poate observa din (6.4.3), concentrația intrinsecă a purtătorilor de sarcină urmează, în principal, o dependență exponențială în funcție de temperatură (deoarece mărimea $(N_cN_v)^{1/2}$ depinde de temperatură ca $T^{3/2}$). Condiția (6.4.1) se poate scrie sub o formă generală dacă ținem cont de relațiile (6.3.4) şi (6.3.8), adică,

$$N_cF_{1/2}(\xi) = N_vF_{1/2}(\eta). \tag{6.4.4}$$

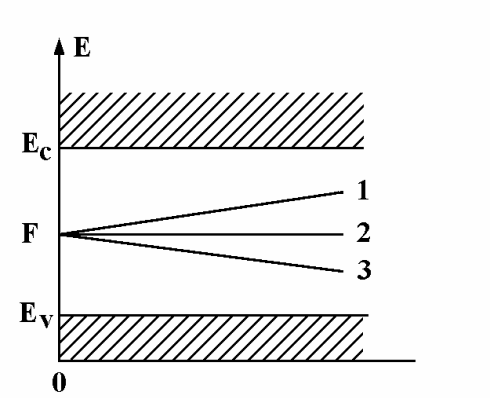


Fig.6.4. Dependența nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor când: 1 - $N_c < N_v$ $(m^*_{dn} < m^*_{dp})$ **; 2 -** $N_c = N_v$ $(m^*_{dn} = m^*_{dp})$; **3 -** $N_c > N_v$ $(m^*_{dn} > m^*_{dp})$ **unde** $E_g = E_c - E_v$ **este lărgimea benzii energetice interzise.**

In ipoteza că $N_c = N_v$, adică $m^*_{dn} = m^*_{dp}$, din relația de mai sus rezultă că,

$$F_{1/2}(\xi) = F_{1/2}(\eta), \tag{6.4.5}$$

şi deci, $\xi = \eta$, sau

$$\frac{F - E_c}{k_0T} = \frac{E_v - F}{k_0T},$$

de unde rezultă,

$$F = \frac{E_c + E_v}{2} = F_i. \tag{6.4.6}$$

In acest caz nivelul Fermi coincide cu mijlocul benzii energetice interzise şi se numeşte ***nivel Fermi intrinsec.*** In semiconductorii intrinseci a căror bandă energetică interzisă este mai mare decât 5kT sunt satisfăcute condiţiile $\xi \ll -1$ şi $\eta \ll -1$, şi deci, utilizând relaţiile (6.3.17), (6.3.19) şi (6.4.1), putem scrie,

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_0 T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{F - E_v}{k_0 T}\right),$$

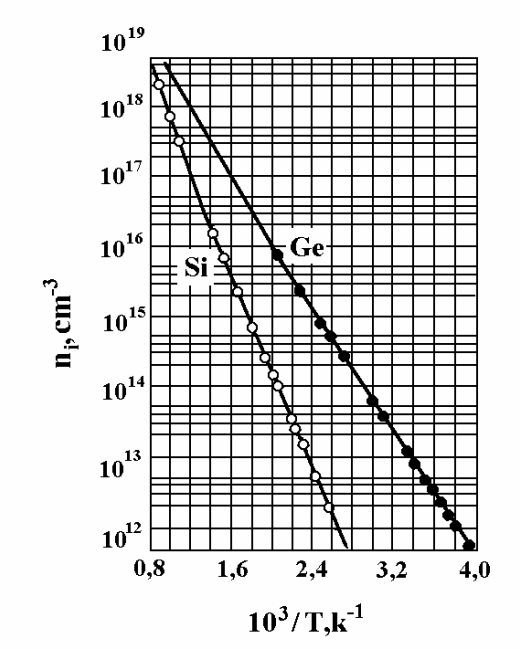


Fig.6.5. Dependenţa concentraţiei intrinseci a purtătorilor de sarcină în funcţie de temperatură pentru Ge şi Si.

de unde rezultă,

$$F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{k_0 T}{2} \cdot \ln \frac{N_c}{N_v}, \qquad (6.4.7)$$

şi cum,

$$\frac{N_c}{N_v} = \left[\frac{m^*_{dn}}{m^*_{dp}}\right]^{3/2},$$

rezultă,

$$F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_0T}{4} \cdot \ln \frac{m^*_{dp}}{m^*_{dn}}. \qquad (6.4.8)$$

Din această relație rezultă că la T=0 nivelul Fermi coincide cu mijlocul benzii energetice interzise.

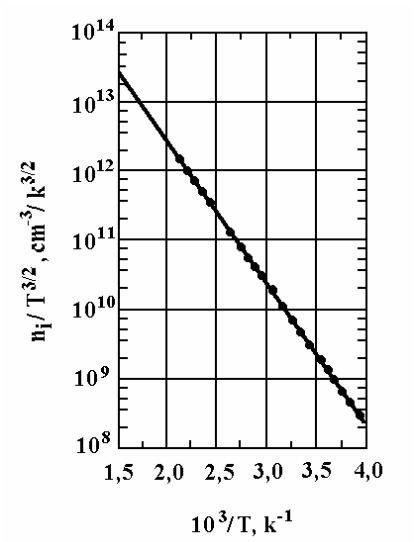


Fig.6.6. Dependența de temperatură a mărimii $(n_i / T^{3/2})$ în cazul Ge intrinsec.

Odată cu creşterea temperaturii, aşa cum se observă din relația (6.4.8), nivelul Fermi se apropie de banda energetică permisă în care densitatea de stări este mai mică. Dacă densitățile de stări din cele două benzi permise sunt egale (sau $m^*_{dn} = m^*_{dp}$), atunci nivelul Fermi nu depinde de temperatură şi coincide cu mijlocul benzii energetice interzise. Variația nivelului Fermi cu temperatura este ilustrată în figura 6.4. In figura 6.5 este ilustrată dependența concentrației intrinseci a purtătorilor de sarcină în funcție de temperatură atât pentru Ge cât şi pentru Si. Dependența mărimii $\ln n_i$ de 1/T nu este riguros lineară (datorită factorului $T^{3/2}$ din formula (6.4.3)) şi de multe ori se preferă construirea unor grafice în care să avem dependența mărimii $\ln(n_i / T^{3/2})$ în funcție de 1/T. Un astfel de grafic este construit în figura 6.6 cu datele din figura 6.5 pentru Ge intrinsec. Observăm că în acest caz dependența dintre $\ln(n_i / T^{3/2})$ şi 1/T este perfect lineară şi corespunde unei legi de forma,

$$n_i = 1{,}76 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{0{,}784}{2k_0T} \right), cm^{-3} \qquad (6.4.9)$$

Relația (6.4.9) mai poate fi scrisă sub forma,

$$n_i = C \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right), \tag{6.4.10}$$

unde C este o constantă. Comparând relațiile (6.4.9) şi (6.4.10) ar rezulta că lărgimea benzii energetice interzise la Ge este $E_g = 0{,}784eV$. O astfel de valoare a benzii energetice interzise nu corespunde valorilor reale, determinate experimental, la diferite temperaturi. Această anomalie aparentă rezultă din faptul că însăşi lărgimea benzii energetice interzise a semiconductorului depinde de temperatură. In multe cazuri, variația lărgimii benzii energetice interzise cu tempera-tura are o comportare lineară, de forma,

$$E_0 = E_{g0} - \alpha \cdot T\,, \tag{6.4.11}$$

$$E_g = E_{go} - \alpha \cdot T\,, \tag{6.4.11}$$

şi, ținând cont de relația (6.4.3), rezultă imediat,

$$\frac{n_i}{T^{3/2}} = 2 \cdot \left[\frac{4\pi^2 m_{dn}^* m_{dp}^* k_0^{\,2}}{h^4}\right]^{3/4} \cdot e^{\frac{\alpha}{2k}} \cdot e^{-\frac{E_{go}}{2k_0 T}}\,. \tag{6.4.12}$$

Reprezentarea în scală semilogaritmică a mărimii $(n_i / T^{3/2})$ în funcție de 1/T şi în acest caz va da o dependență lineară a cărei pantă caracterizează mărimea E_{go} , adică lărgimea benzii energetice interzise la T=0 şi nu lărgimea benzii energetice E_g la temperatura la care sunt efectuate determinările experimentale. În general, dependența lărgimii benzii energetice interzise de temperatură poate fi o funcție mult mai complicată. Fenomenele fizice care determină modificarea mărimii E_g cu temperatura sunt destul de complexe şi nu pot fi prinse într-un model simplu. Din aceste motive subliniem numai următoarele aspecte:

- creşterea amplitudinii oscilațiilor termice ale atomilor din nodurile rețelei cristaline odată cu creşterea temperaturii T determină, în general, o scădere a lărgimii benzii energetice interzise care poate fi lineară dar acest lucru nu este obligatoriu;

- în afară de acest efect mai trebuie ținut cont şi de faptul că odată cu creşterea temperaturii are loc şi o creştere a distanțelor interatomice, cauzată de fenomenul de dilatare termică. In funcție de forma concretă a potențialului de interacțiune, V(r), această dilatare poate cauza o creştere sau o scădere a lărgimii benzii energetice interzise, odată cu creşterea temperaturii T, după o lege lineară, pătratică sau chiar mai complicată în anumite cazuri. De exemplu, în cazul Ge, măsurătorile spre 0 K, dau pentru lărgimea benzii energetice interzise valoarea

$E_g(0) = 0{,}746eV$ şi pun în evidență o scădere a mărimii E_g, odată cu creşterea temperaturii până la 150K, după o lege puternic neliniară. Pentru temperaturi T>200K, dependența mărimii E_g de T este destul de bine descrisă de o lege lineară de forma,

$$E_g = (0{,}784 - 4{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot T),\ eV. \tag{6.4.13}$$

De regulă, la majoritatea semiconductorilor, efectele nelineare în dependența lui E_g de T se observă în domeniul temperaturilor coborâte, până la 150÷200K.

6.5. ECUAȚIA NEUTRALITĂȚII ELECTRICE ÎN SEMICONDUCTORI.

Din relațiile (6.3.4) şi (6.3.8) rezultă că putem calcula concentrația electronilor şi respectiv, a golurilor dacă cunoaştem poziția nivelului Fermi. Dar, pe de altă parte, chiar poziția nivelului Fermi în banda interzisă a semiconductorului depinde de temperatură sau de concentrația purtătorilor de sarcină. Introducerea impurităților donoare sau acceptoare în semiconductor determină modificări ale concentrațiilor purtătorilor de sarcină liberi şi deci, şi poziția nivelului Fermi se va modifica.

Calculul poziției nivelului Fermi într-un semiconductor se poate realiza dacă ținem cont de ***ecuația de neutralitate*** care are o semnificație fizică foarte clară. Să presupunem că semiconductorul este dopat cu impurități donoare şi acceptoare, având concentrațiile N_D şi respectiv, N_A. La o anumită temperatură T o parte din impuritățile donoare pot fi ionizate datorită excitării termice a electronilor în banda de conducție. Să notăm cu N_D^+ concentrația donorilor ionizați şi cu N_D^o concentrația donorilor care nu au fost ionizați. Astfel, putem scrie,

$$N_D = N_D^o + N_D^+. \tag{6.5.1}$$

In mod similar, o parte din impuritățile acceptoare N_A^-, pot fi ocupate cu electroni iar o altă parte, N_A^o, sunt ocupate cu goluri, adică sunt neutre. Prin urmare, concentrația totală a impurităților acceptoare va fi,

$$N_A = N_A^- + N_A^o. \tag{6.5.2}$$

O parte din electronii liberi din banda de conducție pot proveni prin activare termică din banda de valență unde lasă un număr egal de goluri libere. Prin urmare, în vecinătatea oricărui punct din interiorul semiconductorului avem sarcină negativă liberă (electronii din banda de conducție), sarcină pozitivă liberă (golurile din banda de valență), sarcină negativă fixă (acceptorii ionizați) şi sarcină pozitivă fixă (donorii ionizați). Astfel, conform condiției de neutralitate electrică, putem formula următoarea regulă: *în vecinătatea oricărui punct din interiorul cristalului semiconductor omogen, la echilibru termodinamic, suma tuturor sarcinilor pozitive şi negative este egală cu zero.* Sub formă

matematică această regulă poate fi scrisă astfel,

$$(-en_o)+(-eN_A^-)+(+ep_o)+(+eN_D^+)=0,$$

sau,

$$n_o+N_A^-=p_o+N_D^+. \tag{6.5.3}$$

Odată cu modificarea temperaturii se poate modifica şi ponderea unor termeni din relația (6.5.3) dar, egalitatea se păstrează, indiferent de temperatura la care se află semiconductorul, în regim de echilibru termodinamic. Relația (6.5.3) este cunoscută şi sub denumirea de ***ecuația de neutralitate electrică a semiconductorilor.***

Pentru rezolvarea ecuației de neutralitate electrică şi găsirea nivelului Fermi şi deci, şi a concentrației electronilor şi golurilor libere într-un semiconductor cu impurități donoare şi acceptoare trebuie mai întâi să găsim concentrațiile impurităților ionizate N_D^+ şi N_A^-. In acest scop trebuie utilizat aparatul fizicii statistice. Particularitatea pe care o întâlnim în acest caz constă în faptul că statistica stărilor determinate de impurități diferă de statistica stărilor din benzile energetice permise. Intr-adevăr, conform principiului lui Pauli, pe fiecare nivel energetic se pot afla doi electroni (două goluri) cu spinii orientați în sensuri opuse, în timp ce pe nivelul energetic al unei impurități se poate afla numai un singur electron (sau un singur gol), deoarece, dacă pe acest nivel al impurității ar veni un al doilea electron, atunci el ar deveni dublu ionizat şi datorită interacțiunilor electrostatice el şi-ar modifica poziția în banda energetică interzisă. Din aceste motive, funcția de distribuție Fermi-Dirac nu se poate utiliza pentru stările create în banda interzisă a semiconductorului prin prezența impurităților donoare sau acceptoare. Intr-adevăr funcția de distribuție Fermi-Dirac defineşte probabilitatea de ocupare a ***stărilor cuantice*** cu ***electroni liberi*** în timp ce electronii care se găsesc pe centrii de impurități trebuiesc analizați ca ***electroni legați*** de aceste impurități şi acest fapt va determina o modificare importantă a funcției de distribuție.

Un calcul efectuat prin metoda lui Gibbs pentru un sistem cu un număr variabil de particule permite găsirea funcției de distribuție a electronilor pe stările create de impurități, care are forma,

$$f_n=\left[1+\frac{1}{g}\cdot\exp\left(\frac{E_T-F}{k_0T}\right)\right]^{-1}, \tag{6.5.4}$$

unde E_T este nivelul energetic al impurității iar g este factorul de degenerare al acestui nivel. Să analizăm semnificația fizică a mărimii g. Aşa cum am văzut mai sus, nivelul energetic al impurității poate primi doar un singur electron (sau gol) în starea cu spinul +1/2 sau în starea cu spinul -1/2. Prin urmare, nivelul energetic este dublu degenerat dacă se ține cont de degenerarea de spin. Astfel, factorul g pentru electronii de pe stările donoare sau pentru golurile de pe stările acceptoare trebuie să aibă valoarea g=2. Factorii g pentru golurile aflate pe stările donoare sau pentru electronii aflați pe nivelele acceptoare se pot găsi utilizând relațiile,

$$f_n^D+f_p^D=1;\quad f_n^A+f_p^A=1, \tag{6.5.5}$$

unde indicii D şi A se referă la stările donoare şi respectiv, acceptoare. Ținând cont de (6.5.4) şi

(6.5.5), obținem,

$$f_p^D = 1 - f_n^D = \left[1 + g \cdot \exp\left(\frac{F - E_D}{k_0 T}\right)\right]^{-1}, \tag{6.5.6}$$

şi

$$f_n^A = 1 - f_p^A = \left[1 + g \cdot \exp\left(\frac{E_A - F}{k_0 T}\right)\right]^{-1}. \tag{6.5.7}$$

In obținerea expresiilor (6.5.6) şi (6.5.7) s-a ținut cont de faptul că probabilitatea de ocupare a stărilor donoare cu electroni este,

$$f_n^D = \left[1 + \frac{1}{g} \cdot \exp\left(\frac{E_D - F}{k_0 T}\right)\right]^{-1}, \tag{6.5.8}$$

iar probabilitatea de ocupare a stărilor acceptoare cu goluri este,

$$f_p^A = \left[1 + \frac{1}{g} \cdot \exp\left(\frac{F - E_A}{k_0 T}\right)\right]^{-1}. \tag{6.5.9}$$

Cunoscând concentrația totală a donorilor N_D cât şi probabilitatea f_p^D (formula 6.5.6) de ocupare a stărilor donoare cu goluri, pentru concentrația donorilor ionizați vom avea,

$$N_D^+ = N_D \cdot f_p^D = \frac{N_D}{1 + g \cdot \exp\left(\frac{F - E_D}{k_0 T}\right)}. \tag{6.5.10}$$

In mod similar, pentru concentrația acceptorilor ionizați, obținem,

$$N_A^- = N_A \cdot f_n^A = \frac{N_A}{1 + g \cdot \exp\left(\frac{E_A - F}{k_0 T}\right)}. \tag{6.5.11}$$

Introducând relațiile (6.3.4), (6.3.8), (6.5.10) şi (6.5.11) în (6.5.3), obținem ecuația,

$$N_c F_{1/2}\left(\frac{F - E_c}{k_0 T}\right) + \frac{N_A}{1 + g \cdot \exp\left(\frac{E_A - F}{k_0 T}\right)} = N_v F_{1/2}\left(\frac{E_v - F}{k_0 T}\right) + \frac{N_D}{1 + g \cdot \exp\left(\frac{F - E_D}{k_0 T}\right)}, \tag{6.5.12}$$

adică tocmai ecuația generală de neutralitate electrică a unui semiconductor şi din rezolvarea căreia se poate determina nivelul Fermi. Analiza matematică a ecuației (6.5.12) este destul de complexă.

Ecuația (6.5.12) se simplifică foarte mult în cazul semiconductorilor nedegenerați, când integralele Fermi se pot înlocui prin expresiile asimptotice,

$$F_{1/2}\left(\frac{F-E_c}{k_0T}\right)=\exp\left(-\frac{E_c-E_c}{k_0T}\right) \quad \text{şi} \quad F_{1/2}\left(\frac{E_v-F}{k_0T}\right)=\exp\left(-\frac{F-E_v}{k_0T}\right)$$

In acest caz ecuația de neutralitate va avea forma,

$$N_c\cdot\exp\left(-\frac{E_c-F}{k_0T}\right)+\frac{N_A}{1+g\cdot\exp\left(\frac{E_A-F}{k_0T}\right)}=N_v\cdot\exp\left(-\frac{F-E_v}{k_0T}\right)+\frac{N_D}{1+g\cdot\exp\left(\frac{F-E_D}{k_0T}\right)}\cdot \tag{6.5.13}$$

Mai departe vom analiza câteva cazuri particulare.

6.6. CONCENTRAȚIA PURTATORILOR DE SARCINĂ ŞI DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A NIVELULUI FERMI IN SEMICONDUCTORII CU UN SINGUR TIP DE IMPURITĂȚI.

Ecuația de neutralitate electrică (6.5.13) se simplifică foarte mult dacă presupunem că în semiconductor s-au introdus numai impurități donoare cu concentrația N_D, iar concentrația acceptorilor $N_A=0$. In aceste condiții din (6.5.13) obținem,

$$N_c\cdot\exp\left(-\frac{E_c-F}{k_0T}\right)=N_v\cdot\exp\left(-\frac{F-E_v}{k_0T}\right)+\frac{N_D}{1+g\cdot\exp\left(\frac{F-E_D}{k_0T}\right)}\cdot \tag{6.6.1}$$

Din această ecuație rezultă că electronii din banda de conducție pot proveni din banda de valență prin generare termică intrinsecă sau de pe nivelele donoare prin activare termică. La temperaturi coborâte, când concentrația golurilor generate termic este mai mică decât concentrația acceptorilor ionizați $(p_o << N_D^+)$, se poate neglija primul termen din membrul drept al relației (6.6.1) şi deci putem scrie,

$$N_c\exp\left(-\frac{E_c-F}{k_0T}\right)=\frac{N_D}{1+g\cdot\exp\left(\frac{F-E_D}{k_0T}\right)}\cdot \tag{6.6.2}$$

Dacă facem notația,

$$Z = \exp\left(\frac{F - E_c}{k_0 T}\right), \tag{6.6.3}$$

şi ţinem cont că,

$$\frac{F - E_D}{k_0 T} = \frac{F - E_c}{k_0 T} + \frac{E_c - E_D}{k_0 T},$$

atunci formula (6.6.2) se poate scrie sub forma,

$$n_o = N_c Z = \frac{N_D}{1 + gZ \exp\left(\frac{E_c - E_D}{k_0 T}\right)}, \tag{6.6.4}$$

de unde rezultă,

$$Z = \frac{(2N_D / N_c)}{1 + \sqrt{1 + \frac{4gN_D}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_c - E_D}{k_0 T}\right)}} \cdot$$

Astfel, concentraţia electronilor din banda de conducţie se poate exprima prin relaţia,

$$n_o = N_c Z = \frac{2N_D}{1 + \sqrt{1 + \frac{4gN_D}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_c - E_D}{k_0 T}\right)}} \cdot \tag{6.6.5}$$

La temperaturi coborâte, când este satisfăcută inegalitatea,

$$\frac{4gN_D}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_c - E_D}{k_0 T}\right) \gg 1, \tag{6.6.6}$$

concentraţia electronilor va fi,

$$n_o = \sqrt{\frac{N_c N_D}{g}} \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{2k_o T}\right) \cdot \tag{6.6.7}$$

Inegalitatea (6.6.7) exprimă faptul că la temperaturi scăzute concentraţia electronilor din banda de conducţie este mult mai mică decât densitatea de stări N_c. Aşa cum rezultă din (6.6.7), în domeniul de temperaturi unde predomină ionizarea donorilor, energia de activare a proceselor de ionizare este

$\frac{E_c - E_D}{2} = \frac{\Delta E_D}{2}$. Prin urmare, la temperaturi joase, nivelul Fermi se află la mijlocul intervalului dintre E_c şi E_D. Intr-adevăr, ținând cont de faptul că legătura dintre concentrația electronilor din banda de conducție şi nivelul Fermi este dată de relația,

$$n_o = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_o T}\right), \tag{6.6.8}$$

iar din (6.6.7) şi (6.6.8) rezultă imediat,

$$F = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{k_0 T}{2} \cdot \ln\frac{N_D}{gN_c} \cdot \tag{6.6.9}$$

Prin urmare, la T=0, nivelul Fermi se află la mijlocul intervalului dintre E_D şi E_c iar, odată cu creşterea temperaturii, atâta timp cât $N_c < (N_D / g)$, se apropie de banda de conducție, trece printr-un maxim şi apoi se îndepărtează de E_c, când $N_c > (N_D / g)$. Dacă analizăm formula (6.6.4), în cazul temperaturilor mai ridicate, când este satisfăcută inegalitatea,

$$\frac{4gN_D}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_c - E_D}{k_o T}\right) \ll 1, \tag{6.6.10}$$

atunci pentru concentrația electronilor obținem,

$$n_o = N_D \cdot \tag{6.6.11}$$

In acest interval de temperaturi, concentrația electronilor din banda de conducție nu depinde de temperatură şi este egală cu N_D. Domeniul de temperaturi în care se realizează egalitatea (6.6.11) se numeşte ***domeniul de epuizare a impurităților donoare.*** Dependența nivelului Fermi de temperatură în domeniul de epuizare se obține dacă introducem (6.6.8) în (6.6.11). După o serie de operații algebrice rezultă,

$$F = E_c + k_0 T \cdot \ln\frac{N_c}{N_D}. \tag{6.6.12}$$

Astfel, odată cu creşterea temperaturii, nivelul Fermi coboară în jos față de marginea inferioară a benzii de conducție. Satisfacerea inegalității (6.6.10) determină apariția regiunii de epuizare a impurităților în care $n_o = N_D$, adică concentrația electronilor este constantă.

Dacă concentrația impurităților N_D este mare, iar $(E_c - E_D) > k_0 T$, atunci inegalitatea (6.6.10) este îndeplinită numai la temperaturi destul de ridicate când procesele de generare termică intrinsecă joacă un rol important. In aceste condiții există posibilitatea ca în graficul care exprimă

dependența concentrației purtătorilor de sarcină de temperatură să nu apară clar regiunea de epuizare, adică domeniul de temperaturi în care concentrația electronilor este constantă $(n_o = N_D)$. Când am analizat ecuația de neutralitate electrică (6.6.1) la temperaturi coborâte noi am neglijat concentrația golurilor din banda de valență în comparație cu concentrația donorilor ionizați $(p_o << N_D^+)$.

Odată cu creşterea temperaturii se intensifică ionizarea intrinsecă şi, începând cu o

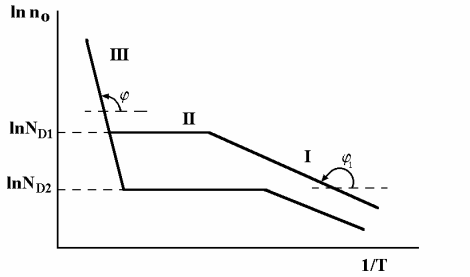


Fig.6.7.Dependența concentrației electronilor din banda de conducție în funcție de 1/T pentru două concentrații ale impurităților donoare $(N_{D1} > N_{D2})$: I - regiunea de conducție extrinsecă ; II - regiunea de epuizare a impurităților ; III - regiunea de conducție intrinsecă.

anumită temperatură, va fi predominantă, adică $p_o >> N_D^+ = N_D$. In aceste condiții ecuația (6.6.1) trece în ecuația (6.4.1), care este specifică pentru conducția intrinsecă şi din care rezultă dependența de temperatură $n_o(T)$ sub forma (6.4.3) şi dependența nivelului Fermi de temperatură sub forma (6.4.8). Reunind rezultatele obținute mai sus cu privire la dependența de temperatură a concentrației purtătorilor de sarcină într-un semiconductor cu un singur tip de impurități donoare rezultă reprezentarea grafică schematică din figura 6.7, pentru două concentrații diferite ale donorilor $(N_{D1} > N_{D2})$.

Dacă se măsoară dependența de temperatură a concentrației electronilor în domeniul de conducție extrinsecă, atunci se poate determina energia de ionizare a impurităților donoare din panta dreptei lnn(T)=f(1/T) din regiunea I (Fig.6.7). Intr-adevăr, ținând cont că g=2, din relația (6.6.6) rezultă,

$$\ln n = \ln\sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} - \frac{E_c - E_D}{2k_0 T},$$

iar energia de ionizare a donorilor va fi,

$$\Delta E_D = E_c - E_D = -2k_o T \mathrm{tg}\varphi_1. \qquad (6.6.13)$$

Acest procedeu de determinare a energiei ΔE_D poate conduce la anumite erori dacă $\Delta E_D \geq 2k_0T$. In acest caz trebuie ținut cont de dependența explicită a densității efective de stări din banda de conducție în funcție de temperatură. Prin urmare, datele experimentale trebuiesc reprezentate în sistemul de axe $\ln(n/T^{3/4}) = f(1/T)$. Din tangenta unghiului format de această dreaptă cu axa absciselor se determină energia de activare ΔE_D cu ajutorul relației (6.6.13). In domeniul conducției intrinseci (regiunea III din figura 6.7), dacă se măsoară concentrația purtătorilor de sarcină în funcție de tempera-tură, atunci din reprezentarea grafică $\ln(n_i/T^{3/2}) = f(1/T)$ se poate determina lărgimea benzii energetice interzise. Intr-adevăr, conform relației (6.4.12), putem scrie,

$$\ln\frac{n_i}{T^{3/2}} = C - \frac{E_{go}}{2k_o}\cdot\frac{1}{T},$$

unde C este o constantă care nu depinde de temperatură. Din panta dreptei $\ln(n_i/T^{3/2}) = f(1/T)$, care se poate scrie sub forma,

$$tg\varphi = -\frac{E_{go}}{2k_0},$$

se poate determina lărgimea benzii energetice interzise E_{go}. Dependența nivelului Fermi de temperatură în cazul unui semiconductor cu un singur tip de impurități (donoare sau acceptoare) este ilustrată în figura 6.8. Din această figură observăm că, pe măsură ce concentrația donorilor creşte, nivelul Fermi se apropie tot mai mult de banda de conducție deoarece concentrația electronilor din banda de conducție creşte. La concentrații mai mari ale donorilor, nivelul Fermi se apropie mai mult de banda de conducție. Ținând cont de relația (6.6.9), care exprimă dependența nivelului Fermi de temperatură, valoarea maximă a nivelului Fermi se află din condiția,

$$\frac{dF}{dT} = \frac{k_0}{2}\cdot\ln\frac{N_D}{gN_c} + \frac{k_0T}{2}\cdot\left[-\frac{1}{N_c}\cdot\frac{dN_c}{dT}\right] = 0,$$

sau,

$$\ln\frac{N_D}{gN_c} - \frac{T}{N_c}\cdot\frac{dN_c}{dT} = 0. \qquad (6.6.14)$$

Din (6.3.5) rezultă imediat,

$$\frac{dN_c}{dT} = \frac{3}{2}\cdot\frac{N_c}{T}. \qquad (6.6.15)$$

Dacă notăm cu T_m temperatura la care nivelul Fermi atinge valoarea maximă atunci, după ce introducem (6.6.15) în (6.6.14), obținem,

$$N_c = \frac{N_D}{g\sqrt{e^3}} = 2 \cdot \left[\frac{2\pi m_{dn}^* k_0 T_m}{h^2} \right]^{3/2},$$

de unde rezultă,

$$T_m = \frac{h^2}{2\pi m_o k_0 e} \cdot \frac{m_o}{m_{dn}^*} \cdot \left[\frac{N_D}{2g} \right]^{2/3}. \qquad (6.6.16)$$

Dacă introducem valorile constantelor h, k_0, g, m_o şi exprimăm concentraţia donorilor în cm^{-3}, atunci, din (6.6.16) rezultă,

$$T_m = 8{,}11 \cdot \frac{m_o}{m_{dn}^*} \cdot \left[\frac{N_D}{10^{18}} \right]^{2/3}. \qquad (6.6.17)$$

Cum $(N_D / gN_c) = e^{3/2}$, pentru valoarea maximă a nivelului Fermi avem,

$$F_{max} = F(T_m) = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{k_o T_m}{2} \cdot \ln \frac{N_D}{gN_c} = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{3}{4} \cdot k_o T_m. \qquad (6.6.18)$$

Introducând (6.6.17) în (6.6.18), obţinem,

$$F_{max} = \frac{E_c + E_D}{2} + 5{,}24 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{m_o}{m_{dn}^*} \cdot \left[\frac{N_D}{10^{18}} \right]^{2/3}, \qquad (6.6.19)$$

unde energia este exprimată în eV. Dacă temperatura creşte în continuare atunci nivelul Fermi coboară şi la o anumită temperatură poate intersecta nivelul energetic al donorilor, adică $F = E_D$. In aceste condiţii nivelul impurităţilor este ocupat cu $\frac{2}{3} \cdot N_D$ electroni iar în banda de conducţie se află $n_o = \frac{1}{3} \cdot N_D$ electroni liberi.

La temperaturi mai ridicate, nivelul Fermi continuă să coboare faţă de banda de conducţie iar semiconductorul intră în regim de epuizare şi concentraţia electronilor rămâne constantă. Dacă temperatura creşte mai departe, atunci începe să crească şi concentraţia golurilor iar concentraţia electronilor rămâne practic constantă. In aceste condiţii nivelul Fermi se apropie de nivelul Fermi intrinsec şi are o comportare similară cu a acestuia în funcţie de temperatură (Fig.6.8).

Temperatura de tranziţie a semiconductorului de la starea de epuizare a impurităţilor la starea de conducţie intrinsecă depinde de lărgimea benzii energetice interzise, densităţile de stări din banda de conducţie şi banda de valenţă şi de concentraţia impurităţilor donoare. Intr-adevăr, dacă apreciem că trecerea de la starea de epuizare la cea de conducţie intrinsecă are loc (când $p_o = N_D$

sau $n_o = 2N_D$), atunci temperatura de tranziție T_t se poate determina cu ajutorul ecuației,

$$p_o n_o = n_i^2 = 2N_D^2 = N_c N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T_t}\right),$$

de unde rezultă,

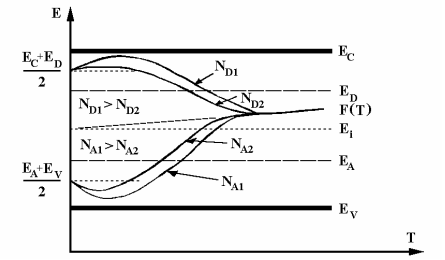


Fig.6.8. Dependența nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor cu impurități (donoare sau acceptoare), de un singur tip, pentru câte două concentrații diferite.

$$T_t = \frac{E_g}{k \cdot \ln \frac{N_c(T_t) N_v(T_t)}{2N_D^2}} \cdot \tag{6.6.20}$$

De exemplu, în cazul Si avem $E_g = 1{,}1eV$ şi dacă introducem constantele,

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s, \qquad k_0 = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K,$$

şi considerăm,

$$m_{dn}^* = m_{dp}^* = m_o = 9{,}1 \cdot 10^{-31} K$$

în expresiile pentru densitățile efective de stări, atunci temperatura efectivă de tranziție se poate determina din ecuația,

$$T_t = \frac{4254{,}98}{33{,}055 - \frac{2}{3} \cdot \ln N_D + \ln T_t} \cdot \tag{6.6.21}$$

Dacă concentrațiile donorilor au valorile:

$$N_{D1} = 10^{13}\,cm^{-3}, \quad N_{D2} = 10^{15}\,cm^{-3} \quad \text{şi} \quad N_{D3} = 10^{17}\,cm^{-3},$$

atunci temperaturile de tranziție corespunzătoare vor fi,

$$T_{t1} = 427{,}75K, \quad T_{t2} = 590{,}94K \quad \text{şi} \quad T_{t3} = 928{,}59K.$$

Toate raționamentele prezentate mai sus în legătură cu dependența de temperatură a concentrației electronilor şi a nivelului Fermi într-un semiconductor cu impurități donoare se pot foarte uşor aplica şi la semiconductorul cu impurități acceptoare. Intr-adevăr, dacă $N_D = 0$, atunci ecuația de neutralitate (6.5.13) se poate scrie sub forma,

$$p_o = n_o + N_A^-. \tag{6.6.22}$$

La temperaturi coborâte, când $n_o << N_A^-$, pentru concentrația goluri-lor obținem,

$$p_o = \frac{2N_A}{1+\sqrt{1+\frac{4gN_A}{N_v}\cdot\exp\left(\frac{E_A - E_v}{k_0 T}\right)}}, \tag{6.6.23}$$

iar dacă,

$$\frac{4gN_A}{N_v}\cdot\exp\left(\frac{E_A - E_v}{k_0 T}\right) >> 1,$$

atunci,

$$p_o = \sqrt{\frac{N_A N_v}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{E_A - E_v}{2k_0 T}\right), \tag{6.6.24}$$

iar nivelul Fermi va fi dat de relația,

$$F = \frac{E_A + E_v}{2} - \frac{k_0 T}{2}\cdot\ln\frac{N_A}{2N_v}. \tag{6.6.25}$$

Pentru temperaturi ceva mai ridicate, când este satisfăcută inegalitatea,

$$\frac{4gN_A}{N_v}\cdot\exp\left(\frac{E_A - E_v}{k_0 T}\right) << 1,$$

concentrația golurilor va fi dată de relația,

$$p_o = N_A = N_v \cdot \exp\left(-\frac{F - E_v}{k_0 T}\right), \tag{6.6.27}$$

iar semiconductorul cu impurități acceptoare se află în regim de epuizare. In aceste condiții dependența nivelului Fermi de temperatură este descrisă de relația,

$$F = E_v + k_0 T \cdot \ln\frac{N_v}{N_A} \cdot \tag{6.6.28}$$

Dependența de temperatură a nivelului Fermi într-un semiconductor cu un singur tip de acceptori nu va fi simetrică față de nivelul Fermi intrinsec E_i în raport cu dependența nivelului de temperatură într-un semiconductor cu donori. Această particularitate se explică prin faptul că la temperaturi ridicate semiconductorul intră în regim de conducție intrinsecă iar nivelul Fermi, indiferent de natura impurităților, va avea o comportare cu temperatura specifică dependenței nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor intrinsec. Mai notăm faptul că dependența de temperatură a concentrației golurilor într-un semiconductor cu acceptori este similară cu dependența de temperatură a concentrației electronilor dintr-un semiconductor dopat cu impurități donoare (Fig.6.7).

6.7. SEMICONDUCTORII CU IMPURITĂȚI DONOARE ŞI ACCEPTOARE.

Să analizăm mai departe cazul general când semiconductorul conține atât impurități donoare cât şi acceptoare. Intr-un astfel de semiconductor apare ***fenomenul de compensare*** care poate influența substanțial concentrația purtătorilor de sarcină liberi în domeniul conducției extrinseci. Pentru a înțelege fenomenul de compensare reciprocă a donorilor şi acceptorilor să considerăm un semiconductor în care concentrațiile donorilor şi acceptorilor sunt N_D şi respectiv, N_A iar pentru simplitate vom presupune că T=0. In aceste condiții electronii vor ocupa nivelele energetice cele mai coborâte. Astfel, banda de valență va fi complet ocupată cu electroni, banda de conducție va fi complet liberă iar stările acceptoare libere vor fi ocupate cu electronii proveniți de la impuritățile donoare. Mai departe distingem trei cazuri:

- $N_D = N_A$. In aceste condiții toți donorii şi acceptorii sunt ionizați, iar concentrațiile lor sunt egale, adică $N_A^- = N_D^+ = N_D = N_A$. Aceasta este situația în care se realizează ***fenomenul de compensare totală.*** Atât în banda de valență cât şi în banda de conducție nu există purtători de sarcină liberi. Dacă temperatura creşte atunci electronii de pe nivelele acceptoare pot fi excitați pe nivelele donoare şi de aici în banda de conducție. Energia medie de activare a purtătorilor de sarcină liberi este egală cu distanța energetică dintre nivelul donor şi cel acceptor şi cum aceste nivele sunt apropiate de banda de conducție şi respectiv, de banda de valență, rezultă că într-un astfel de semiconductor concentrațiile purtătorilor de sarcină au o comportare, în funcție de temperatură, similară cu cea pe care o găsim la semiconductorii intrinseci.

- $N_D > N_A$. Dacă concentrația donorilor este mai mare decât concentrația acceptorilor atunci la T=0 toate nivelele acceptoare vor fi ocupate cu electronii proveniți de la donori $(N_A = N_A^-)$, iar concentrația nivelelor donoare ocupate cu electroni va fi $N_D^o = N_D - N_A$. In acest caz se spune că avem un semiconductor cu donori, ***parțial compensat.*** La $T \neq 0$ o parte din electronii de pe nivelele N_D^o pot trece în banda de conducție şi deci semiconductorul va avea o conducție electronică. Dacă temperatura creşte în continuare atunci la un moment dat poate avea loc o excitare termică a electronilor de pe nivelele acceptoare în banda de conducție. Şi în acest domeniu de temperaturi semiconductorul are tot o conducție electronică. Numai la temperaturi mai ridicate, când concentrațiile purtătorilor de sarcină rezultați prin generare termică intrinsecă sunt mai mari decât concentrațiile donorilor sau acceptorilor, semiconductorul poate intra în regim de conducție intrinsecă. Ecuația de neutralitate electrică în acest caz (acceptorii complet compensați iar donorii parțial compensați) va avea forma,

$$n_o + N_A = p_o + N_D^+. \tag{6.7.1}$$

Să presupunem, în continuare, că ne aflăm în domeniul temperaturilor unde predomină conducția extrinsecă iar generarea termică intrinsecă se poate neglija. In acest domeniu de temperaturi $p_o << n_o, N_A, N_D^+$, iar ecuația de neutralitate (6.7.1) se poate scrie sub forma,

$$N_c F_{1/2}\left(\frac{F - E_c}{k_0 T}\right) + N_A = \frac{N_D}{1 + g \cdot \exp\left(\frac{F - E_D}{k_0 T}\right)} \cdot \tag{6.7.2}$$

Dacă analizăm această ecuație în cazul semiconductorului nedegenerat, când concentrația electronilor se poate exprima sub forma,

$$n_o = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_0 T}\right), \tag{6.7.3}$$

atunci, făcând notația,

$$Z = \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_0 T}\right), \tag{6.7.4}$$

ecuația (6.7.2) se poate scrie sub forma,

$$ZN_c + N_A = \frac{N_D}{1 + gZ \cdot \exp\left(\frac{E_c - E_D}{k_0 T}\right)} ,$$

de unde rezultă,

$$Z=\frac{2(N_D-N_A)/N_c}{1+\frac{gN_A}{N_c}\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right)+\sqrt{\left[1+\frac{gN_A}{N_c}\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right)\right]^2+\frac{4g(N_D-N_A)}{N_c}\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right)}}\cdot \tag{6.7.5}$$

Din (6.7.3), (6.7.4) şi (6.7.5), pentru concentrația electronilor, obținem expresia,

$$n_o=\frac{2(N_D-N_A)}{1+\frac{gN_A}{N_c}\cdot e^{\frac{E_c-E_D}{k_0T}}+\sqrt{\left[1+\frac{gN_A}{N_c}\cdot e^{\frac{E_c-E_D}{k_0T}}\right]^2+\frac{4g(N_D-N_A)}{N_c}\cdot e^{\frac{E_c-E_D}{k_0T}}}}, \tag{6.7.6}$$

iar pentru nivelul Fermi expresia,

$$F=E_c+k_0T\ln\left[\frac{2(N_D-N_A)/N_c}{1+\frac{gN_A}{N_c}e^{\frac{E_c-E_D}{k_0T}}+\sqrt{\left(1+\frac{gN_A}{N_c}e^{\frac{E_c-E_D}{k_0T}}\right)^2+\frac{4g(N_D-N_A)}{N_c}e^{\frac{E_c-E_D}{k_0T}}}}\right]\cdot \tag{6.7.7}$$

Expresiile (6.7.6) şi (6.7.7) sunt destul de generale iar în continuare vom analiza câteva cazuri particulare. In primul rând trebuie observat faptul că dacă concentrația acceptorilor care compensează donorii tinde la zero atunci formula (6.7.6) se transformă în formula (6.6.4), obținută pentru un semiconductor care conține numai donori. La T=0 concentrația nivelelor donoare ocupate cu electroni va fi $N_D'=N_D-N_A$. Mărimea N_D' se numeşte ***concentrație efectivă a donorilor.*** In aceste condiții atât în banda de conducție cât şi în banda de valență nu există purtători de sarcină liberi. Dacă temperatura creşte, atunci electronii de pe nivelele donoare, N_D', pot fi excitați în banda de conducție. Pentru un nivel de compensare slab $(N_A<<N_D)$ există un interval de temperaturi în care este satisfăcută inegalitatea,

$$n_o \ll N_A \ll N_D.$$

În aceste condiții sunt satisfăcute inegalitățile,

$$\frac{gN_A}{N_c}\cdot\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right)>>1;$$

$$\frac{4g(N_D-N_A)}{N_c}\cdot\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right)<<\left[\frac{gN_A}{N_c}\cdot\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right)\right]^2,$$

iar formula (6.7.6) se reduce la,

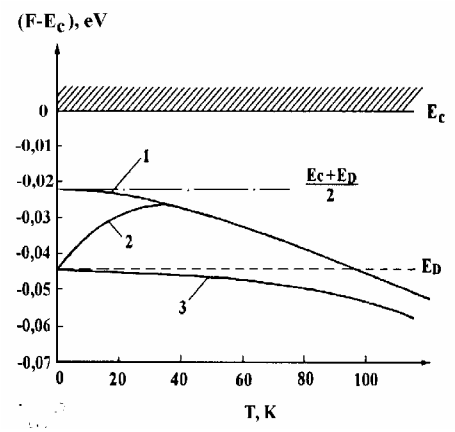


Fig. 6.9. Dependența nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor cu donori pentru diferite grade de compensare cu acceptori. Curbele sunt calculate cu ajutorul relației (6.7.7) pentru $N_D=10^{17}cm^{-3}$, $E_D=E_c-0{,}044eV$ **şi** $m_{dn}^*=1{,}08m_o$: **1 - absența compensării** $(N_A=0)$; **2 - compensare slabă** $(N_A=10^{13}cm^{-3}<<N_D)$; **3 - compensare puternică** $(N_A=10^{16}cm^{-3})$.

$$n_o=\frac{N_c(N_D-N_A)}{gN_A}\cdot\exp\left(-\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right). \qquad (6.7.8)$$

Comparând (6.7.3) cu (6.7.8), pentru nivelul Fermi obținem expresia,

$$F=E_D+k_0T\cdot\ln\frac{N_D-N_A}{gN_A}\cdot \qquad (6.7.9)$$

Dacă temperatura creşte atunci va creşte şi concentrația electronilor din banda de conducție,

proveniți de pe nivelele donoare N_D. Pentru un anumit interval de temperaturi vom avea,

$$N_A << n_o << N_D ,$$

şi deci vor fi satisfăcute inegalitățile,

$$\frac{gN_A}{N_c}\cdot\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right)<<1<<\frac{4g(N_D-N_A)}{N_c}\cdot\exp\left(\frac{E_c-E_D}{k_0T}\right),$$

In aceste condiții, aşa cum rezultă din (6.7.6), concentrația electronilor va fi,

$$n_o=\sqrt{\frac{N_c(N_D-N_A)}{g}}\cdot\exp\left(-\frac{E_c-E_D}{2k_0T}\right). \qquad (6.7.10)$$

Din (6.7.10) şi (6.7.3), pentru nivelul Fermi, se obține imediat expresia,

$$F=\frac{E_c+E_D}{2}+\frac{k_0T}{4}\cdot\ln\frac{N_D-N_A}{gN_c}. \qquad (6.7.11)$$

Comparând formulele (6.7.8) şi (6.7.10) observăm că, la temperaturi coborâte, într-un semiconductor compensat, mărimea $\ln n_o$ variază cu 1/T de două ori mai repede. Intr-adevăr din (6.7.8) şi (6.7.10) rezultă imediat,

$$\ln n_o=\ln\frac{N_c(N_D-N_A)}{gN_A}-\frac{E_c-E_D}{k_0}\cdot\frac{1}{T}\ ;\quad n_0 \ll N_A \ll N_D \qquad (6.7.12a)$$

şi,

$$\ln n_o=\ln\sqrt{\frac{N_c(N_D-N_A)}{g}}-\frac{E_c-E_D}{2k_0}\cdot\frac{1}{T}\ ;\quad N_A \ll n_o \ll N_D. \qquad (6.7.12b)$$

Regiunea de tranziție de la formula (6.7.8) la formula (6.7.10) se află în domeniul temperaturilor pentru care $n_o \approx N_A$. In cazul unui nivel mai mare de compensare, adică pentru valori mai mari ale concentrației acceptorilor, domeniul temperaturilor în care este valabilă formula (6.7.10) poate să dispară. In figura 6.9 este reprezentată dependența de temperatură a nivelului Fermi într-un semiconductor cu impurități donoare şi acceptoare. Curbele din această figură sunt calculate cu ajutorul formulei generale (6.7.7) pentru diferite nivele de compensare: curba 1 corespunde unui semiconductor care conține numai impurități donoare în timp ce curbele 2 şi 3 corespund semiconductorilor cu compenare slabă $(N_A << N_D)$ şi respectiv, înaltă $(N_A \le N_D)$. Comportarea curbelor 2 şi 3 din figura 6.9, le temperaturi coborâte, este descrisă de formula (6.7.9) din care observăm că pentru nivelele slabe de compensare, când,

$$N_A < \frac{N_D}{1+g} ,$$

nivelul Fermi creşte față de E_D, trece printr-un maxim şi apoi coboară cu creşterea temperaturii în timp ce pentru,

$$N_D \geq N_A > \frac{N_D}{1+g},$$

adică la nivele înalte de compensare, scade tot timpul. Remarcăm faptul că o concentrație foarte mică de impurități compensatoare face ca nivelul Fermi să se deplaseze, la T=0, din punctul

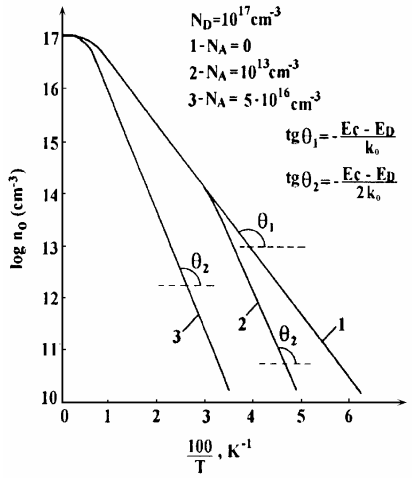


Fig.6.10. Dependența concentrației electronilor de temperatură într-un semiconductor cu donori. Curbele sunt calculate cu formula (6.7.6) şi datele din figura 6.9.

$\frac{E_c + E_D}{2}$ în punctul E_D. Formula (6.7.11), care descrie dependența nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor compensat este valabilă numai la temperaturi mai ridicate, când $N_A << n_o << N_D$. Domeniul de temperaturi în care această formulă este valabilă este acela în care curbele 1 şi 2, din figura 6.9, coincid. In figura 6.10 este reprezentată dependența concentrației electronilor de temperatură pentru un semiconductor cu impurități donoare în absența compensării (curba1), în cazul unui nivel slab de compensare (curba 2) şi pentru un nivel înalt de compensare (curba 3). Pentru semiconductorul cu nivel slab de compensare în dependența,

$$\ln n_o = f\left(\frac{100}{T}\right),$$

se observă două regiuni lineare, caracterizate prin pantele,

$$tg\vartheta_1 = -\frac{E_c - E_D}{k_0},$$

la temperaturi scăzute şi,

$$tg\vartheta_2 = -\frac{E_c - E_D}{2k_0},$$

la temperaturi ceva mai ridicate. La un nivel de compensare suficient de înalt (curba 3) regiunea caracterizată prin panta $tg\vartheta_1$ dispare practic. Comportarea concentraţiei purtătorilor de sarcină într-un semiconductor parţial compensat la temperaturi înalte, când se realizează regimul de conducţie intrinsecă, este asemănătoare cu comportarea care are loc într-un semiconductor care conţine numai impurităţi donoare.

- $N_A \geq N_D$. În acest caz se spune că avem un semiconductor cu impurităţi acceptoare care sunt parţial sau total compensate cu impurităţi donoare. Analiza concentraţiei purtătorilor de sarcină în acest caz este absolut similară cu cea făcută anterior pentru un semiconductor dopat cu impurităţi donoare şi care sunt parţial sau total compensate cu impurităţi acceptoare cu deosebirea că mărimile E_D şi N_c sunt schimbate cu E_A şi N_v iar mărimile $(N_D - N_A)$ şi N_D sunt înlocuite cu $(N_A - N_D)$ şi respectiv, N_A. În afară de aceasta, când se efectuează calculele trebuie ţinut cont de faptul că factorul g are altă valoare pentru distribuţia electronilor pe nivelele acceptoare în comparaţie cu distribuţia pe stările donoare.

6.8. SEMICONDUCTORII DEGENERAŢI.

Intr-un paragraf anterior noi am definit semiconductorul degenerat ca fiind semiconductorul în care nivelul Fermi se află în banda interzisă la o distanţă energetică faţă de marginea inferioară a benzii de conducţie (sau de valenţă) mai mică decât $5k_0T$. In aceste condiţii concentraţia electronilor liberi (sau a golurilor libere) în semiconductor este mare, nu depinde practic de temperatură iar distribuţia purtătorilor de sarcină pe stările energetice este descrisă de statistica Fermi-Dirac. Să arătăm în continuare că starea de degenerare a unui semiconductor se realizează în condiţiile în care acest semiconductor este puternic dopat cu un anumit tip de impurităţi (donoare sau acceptoare). Să considerăm cazul unui semiconductor dopat cu donori. Raţionamentele sunt absolut similare şi pentru semiconductorii cu impurităţi acceptoare. Aşa cum s-a arătat în §6.6, nivelul Fermi într-un semiconductor cu donori se apropie de banda de conducţie odată cu creşterea temperaturii şi că la o anumită temperatură, T_m, atinge valoarea maximă, F_{max}, dată de relaţia (6.6.19). Aşa cum se poate observa din această relaţie, valoarea maximă a nivelului Fermi depinde de concentraţia donorilor ca $N_D^{2/3}$ şi este invers proporţională cu masa efectivă a purtătorilor de sarcină. Vom numi ***concentraţie critică de degenerare,*** N_D^C, concentraţia donorilor pentru care valoarea maximă a nivelului Fermi coincide cu marginea inferioară a benzii de conducţie, adică,

$$F_{max} = \frac{E_c + E_D}{2} + 5{,}24 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{m_o}{m_{dn}^*} \cdot \left[\frac{N_D^C}{10^{18}} \right]^{2/3} = E_c \ . \qquad (6.8.1)$$

Din această relație rezultă imediat,

$$N_D^C = 2{,}95 \cdot 10^{22} \cdot \left[\frac{m_{dn}^*}{m_o} \right]^{3/2} \cdot (E_c - E_D)^{3/2} \cdot \qquad (6.8.2)$$

In formulele de mai sus energiile sunt exprimate în eV iar concentrațiile purtătorilor de sarcină în

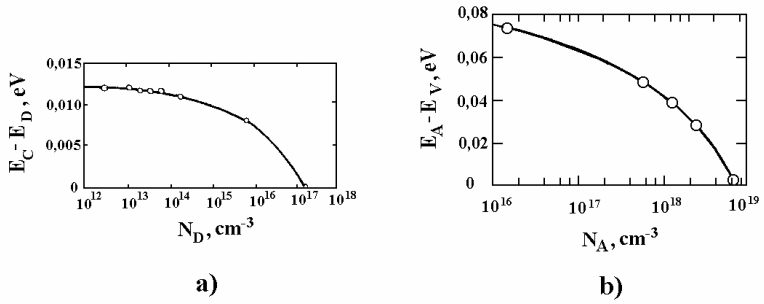


Fig.6.11. Dependența energiei de ionizare a donorilor în Ge (a) Şi acceptorilor în Si (b) în funcție de concentrațiile impurităților.

cm^{-3}. Să evaluăm concentrația critică a donorilor când $E_c - E_D = 0.02eV$ iar $m_{dn}^* = m_o$. Introducând aceste valori în (6.8.2) rezultă $N_D^C = 8.34 \cdot 10^{19} cm^{-3}$. Dacă $m_{dn}^* = 0.3m_o$, iar $E_c - E_D = 0.01eV$, atunci concentrația critică va fi $N_D^C = 4.847 \cdot 10^{18} cm^{-3}$.

Din aceste evaluări simple rezultă că atât masa efectivă a purtătorilor de sarcină cât şi energia de ionizare a impurităților determină în mod substanțial concentrația critică de degenerare. In cazul compuşilor semiconductori din grupa $A^{III}B^{V}$ concentrația critică de degenerare poate fi mult mai mică decât $10^{19} cm^{-3}$. Intr-adevăr dacă luăm, de exemplu, cazul InSb, pentru care $E_c - E_D = 0{,}0001eV$, iar $m_{dn}^* = 0{,}013m_o$, se obține $N_D^C = 4{,}37 \cdot 10^{13} cm^{-3}$, valoare care se observă experimental.

Dependența concentrației critice de degenerare de masa efectivă a purtătorilor de sarcină se poate explica dacă ținem cont de legătura dintre această mărime şi densitatea efectivă de stări. Intr-adevăr, dacă masa efectivă a purtătorilor de sarcină este mică, atunci va fi mică şi densitatea efectivă de stări. In aceste condiții benzile energetice cu densități efective de stări mai mici vor fi ocupate mai rapid cu purtătorii de sarcină liberi şi deci degenerarea se va realiza pentru concentrații mai mici ale impurităților.

Noțiunea de "degenerare" este utilizată de noi în legătură cu alegerea formulelor pentru calcularea concentrațiilor purtătorilor de sarcină. Când gazul electronic este puternic degenerat concentrația purtătorilor de sarcină nu mai depinde de temperatură. Dacă s-ar utiliza aproximațiile asimptotice (6.3.13) sau (6.3.16) ale integralei Fermi pentru calcularea concentrațiilor impurităților în semiconductorii degenerați s-ar obține valori atât de mari încât nu ar mai fi valabilă chiar noțiunea de "nivel energetic discret" al impurităților. Intr-adevăr, dacă concentrațiile sunt mari atunci distantele medii dintre atomii impurităților sunt mici şi apare posibilitatea ca aceştia să interacționeze între ei.

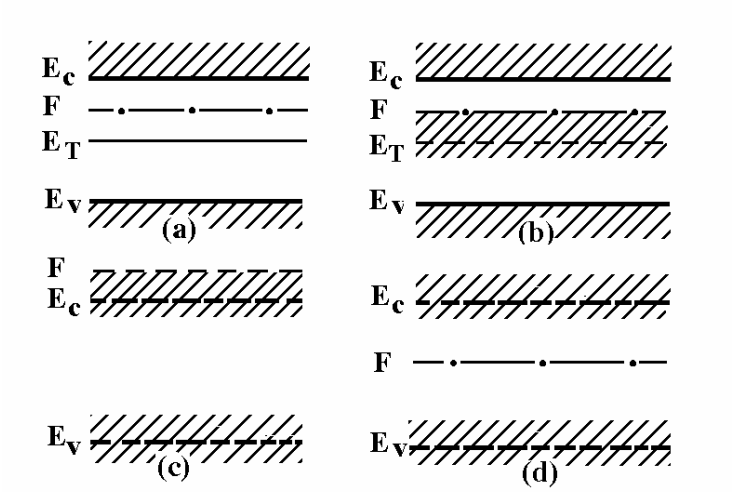


Fig.6.12. Spectrul energetic al unui semiconductor cu donori în funcție de nivelul de dopare (regiunea haşurată reprezintă regiune de energii permise) (a)-Nivel slab de dopare. Nivelul energetic E_T al impurităților este discret. (b)-Nivel intermediar de dopare. Prin liniile întrerupte este marcată fosta poziție a nivelului discret E_T, care acum s-a transformat în bandă energetică de impurități. (c)-Nivel ridicat de dopare. Prin linii întrerupte sunt marcate fostele limite ale benzii de conducție şi respectiv, ale benzii de valență. (d)-Nivel ridicat de dopare atât cu donori cât şi cu acceptori.

Astfel, pot apare fenomene fizice noi. Dacă concentrația impurităților creşte, atunci energiile de ionizare E_D şi E_A scad tot mai mult şi, pentru o anumită valoare critică (în funcție de tipul impurităților şi parametrii rețelei cristaline a semiconductorului), pot chiar să dispară de tot. Un astfel de efect s-a observat experimental, de exemplu, în cazul Si dopat cu B (figura 6.11a) sau în cazul Ge dopat cu As (Fig 6.11b). Rezultatele experimentale din figura 6.11 sunt descrise de relațiile empirice,

$$E_A - E_V = 0{,}084 - 4.3 \cdot 10^{-8} \cdot N_A^{1/3}, eV$$

în cazul Si dopat cu B şi,

$$E_c - E_D = 0{,}0125 - 2{,}35 \cdot N_D^{1/3}, eV$$

în cazul Ge dopat cu As. Astfel, pentru Si, $E_A = E_V$, când $N_A = 7{,}45 \cdot 10^{18} cm^{-3}$, iar pentru Ge,

$E_C = E_D$, când $N_D = 1{,}5 \cdot 10^{17}\,cm^{-3}$. Până în prezent nu este încă clarificat mecanismul intim de diminuare a energiei de ionizare odată cu creşterea concentraţiei impurităţilor. Principalele idei care stau la baza unor lucrări ce au ca scop explicarea acestui efect sunt următoarele:

- diminuarea energiei de ionizare prin efectul de ecranare de către purtătorii de sarcină liberi a interacţiunii coulombiene dintre ionii impurităţilor şi electronii legaţi de acestea;

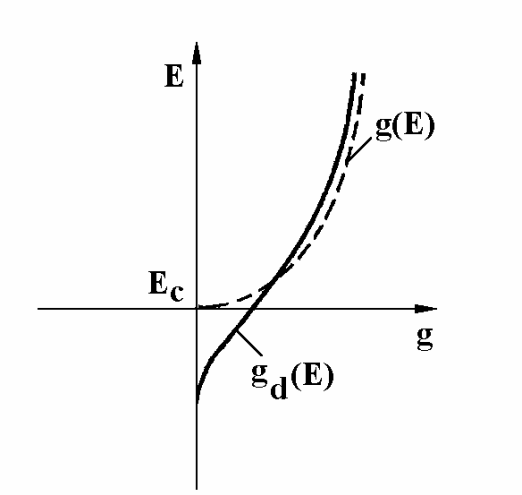


Fig.6.13. Reprezentarea schematică a densităţii de stări într-un semiconductor pur (g(E)) şi într-un semiconductor dopat puternic cu impurităţi donoare ($g_d(E)$).

- la concentraţii mari ale impurităţilor are loc suprapunerea funcţiilor de undă şi nivelul energetic discret se desface într-o ***bandă energetică a impurităţilor.*** Mecanismul de formare a benzilor energetice a impurităţilor este similar cu cel al formării benzilor energetice principale din semiconductor. Cu cât concentraţia impurităţilor este mai mare cu atât şi aceste benzi vor fi mai largi şi, la un moment dat, se pot reuni cu banda de conducţie în cazul impurităţilor donoare sau cu banda de valenţă (în cazul impurităţilor acceptoare) (Fig 6.12);

- dispunerea haotică cât şi fluctuaţiile concentraţiei impurităţilor pot influenţa substanţial densitatea de stări din banda energetică interzisă a semiconductorului. Calculele teoretice efectuate în acest scop arată că densitatea de stări este diferită de zero în toată regiunea benzii energetice interzise şi că scade rapid de la marginea inferioară a benzii de valenţă spre mijlocul benzii energetice interzise. In figura 6.13 este ilustrată formare ***"cozilor de stări"*** $g_d(E)$ într-un semiconductor puternic dopat cu donori.
  Semiconductorii degeneraţi au aplicaţii numeroase în realizarea unor dispozitive electronice ca

diodele tunel sau Zener cât şi pentru realizarea unor dispozitive optoelectronice ca diodele luminescente sau diodele laser.

Analiza caracteristicii curent-tensiune a diodelor tunel permite să se determine experimental forma ***"cozilor de stări"*** pentru funcția densității de stări.

CAPITOLUL VII

TRANSPORTUL PURTĂTORILOR DE SARCINĂ.

7.1. ECUAȚIA CINETICĂ BOLTZMANN.

Dacă un cristal se află sub acțiunea unui câmp electric $\vec{E}$, magnetic, $\vec{B}$, sau a unui gradient de temperatură, $\nabla_{\vec{r}} T$, atunci purtătorii de sarcină liberi sau fononii, se pot deplasa dând naştere unor fluxuri de sarcină sau de energie. In aceste condiții, sistemul nu se mai găseşte în condiții de echilibru termodinamic şi distribuția purtătorilor de sarcină pe diferite stări cuantice nu se mai poate face cu ajutorul funcțiilor de distribuție Fermi-Dirac sau Bose-Einstein. Astfel, dacă din exterior se aplică unui cristal un câmp (electric, magnetic sau termic), atunci purtătorii de sarcină vor avea o mişcare ordonată, pe direcția câmpului aplicat.

Fenomenele fizice care au loc în cristal se numesc fenomene de transport sau fenomene cinetice. Evident, în aceste condiții, ansamblul purtătorilor de sarcină nu mai poate fi descris de o funcție de distribuție de tipul funcțiilor de distribuție Maxwell-Boltzmann sau Fermi-Dirac, ci de o funcție de neechilibru care va depinde de energia purtătorilor de sarcină în mişcare, de coordonatele lor şi de timp, adică de o funcție de forma,

$$f(\vec{r},\vec{k},t)\,.$$

Pentru a determina concentrația electronilor din vecinătatea unui punct $\vec{r}$ vom proceda astfel. In acest scop să considerăm volumul elementar $d\Gamma$ din spațiul fazelor pentru un cristal cu volumul $V=1cm^3$ şi, ținând cont că volumul elementar din spațiul obişnuit este, $d\tau_{\vec{r}} = dxdydz$, iar volumul elementar din spațiul cvasiimpulsului este $d\tau_{\vec{p}} = \hbar^3 \cdot d\tau_{\vec{k}}$, putem scrie,

$$d\Gamma = \hbar^3 d\tau_{\vec{k}} \cdot d\tau_{\vec{r}}\,. \qquad (7.1.1)$$

In acest volum elementar din spațiul fazelor există $(d\Gamma/h^3)$ celule şi în fiecare celulă se pot plasa câte doi electroni cu spinii orientați în sensuri opuse. Prin urmare, în volumul elementar din spațiul fazelor există $2\cdot\frac{d\Gamma}{h^3}$ stări cuantice. Dacă $f(\vec{r},\vec{k},t)$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronul pe aceste stări atunci numărul electronilor care se află în volumul elementar $d\Gamma$ din spațiul fazelor la momentul t va fi dat de relația,

$$dn = f(\vec{r},\vec{k},t)\cdot 2\frac{d\Gamma}{h^3} = f(\vec{r},\vec{k},t)\cdot\frac{1}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{k}}\cdot d\tau_{\vec{r}}. \qquad (7.1.2)$$

În continuare să deducem ecuația din care se poate obține funcția de distribuție $f(\vec{r},\vec{k},t)$. Pentru aceasta vom lua în considerație mişcarea electronilor atât în spațiul obişnuit cât şi în spațiul vectorilor de undă. La început vom analiza sistemul de electroni din spațiul geometric obişnuit şi vom presupune că din exterior se aplică un câmp de forțe în aşa fel încât electronii se vor mişca cu viteza v_x în sensul pozitiv al axei OX (Fig.7.1). In continuare să calculăm variația numărului de electroni din interiorul volumului $d\tau_{\vec{r}}$ în intervalul de timp dt. Prin fața din stânga a elementului de volum

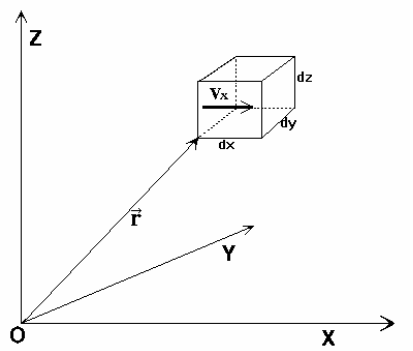


Fig.7.1. Volumul elementar din spațiul geometric.

$d\tau_{\vec{r}} = dxdydz$ din figura 7.1 vor intra un număr de electroni egal cu,

$$f(\vec{r},\vec{k},t)\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot v_x dt\cdot dydz. \qquad (7.1.3)$$

In acelaşi interval de timp, prin fața din dreapta va ieşi un număr de electroni egal cu,

$$f(\vec{k},x+dx,y,z,t)\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot v_x dt\cdot dydz. \qquad (7.1.4)$$

Prin urmare, în acelaşi interval de timp dt, numărul electronilor din volumul $d\tau_{\vec{k}}$ se va modifica astfel,

$$\begin{aligned}&[f(\vec{k},x,y,z,t)-f(\vec{k},x+dx,y,z,t)]\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot v_x dydzdt = \\ &= -v_x\cdot\frac{\partial f}{\partial x}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot dxdydzdt = -v_x\cdot\frac{\partial f}{\partial x}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{r}}dt.\end{aligned} \qquad (7.1.5)$$

În cazul general, când electronii au viteza $\vec{v}$, cu componentele v_x, v_y şi v_z, variația numărului de electroni, care au vectorul de undă $\vec{k}$ în volumul elementar $d\tau_{\vec{r}}$ şi în intervalul de timp dt, va fi egal cu,

$$-\left[v_x\cdot\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\cdot\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\cdot\frac{\partial f}{\partial z}\right]\cdot\frac{1}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{k}}d\tau_{\vec{r}}dt=-(\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}}f)\cdot\frac{1}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{k}}d\tau_{\vec{r}}dt. \quad (7.1.6)$$

Această modificare a numărului de electroni este determinată de procesele de transport care au loc sub influența difuziei purtătorilor de sarcină pe direcția gradientului de temperatură sau de concentrație. Să analizăm acum comportarea electronilor în spațiul vectorilor de undă. In acest scop vom calcula variația numărului de electroni în intervalul de timp dt pe seama intrării şi ieşirii lor prin fețele corespunzătoare ale elementului de volum $d\tau_{\vec{k}}$. Mai departe, la fel ca şi în cazul spațiului geometric, vom socoti numărul electronilor care intră şi ies prin fețele elementului de volum $d\tau_{\vec{k}}$ şi astfel se obține,

$$\begin{aligned}&-\left[\frac{\partial k_x}{\partial t}\cdot\frac{\partial f}{\partial k_x}+\frac{\partial k_y}{\partial t}\cdot\frac{\partial f}{\partial k_y}+\frac{\partial k_z}{\partial t}\cdot\frac{\partial f}{\partial k_z}\right]\cdot\frac{1}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{k}}d\tau_{\vec{r}}dt=\\&=-\left(\frac{d\vec{k}}{dt}\cdot\nabla_{\vec{k}}f\right)\cdot\frac{1}{4\pi^3}\cdot dt_{\vec{k}}dt_{\vec{r}}dt=-\frac{1}{\hbar}\cdot(\vec{F}\cdot\nabla_{\vec{k}}f)\cdot\frac{1}{4\pi^3}d\tau_{\vec{k}}d\tau_{\vec{r}}dt,\end{aligned} \quad (7.1.7)$$

unde,

$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt}=\frac{d\vec{p}}{dt}=\vec{F}(\vec{r}.t), \quad (7.1.8)$$

este forța care acționează asupra electronului din punctul $\vec{r}$ în momentul t. Relația (7.1.7) reprezintă variația numărului de electroni în urma acțiunii forței externe, $\vec{F}$, cauzată de prezența câmpurilor externe (electrice, magnetice sau termice). În afară de aceasta, numărul electronilor din elementul de volum $d\Gamma$ din spațiul fazelor se poate modifica şi datorită interacțiunii electronilor cu perturbațiile locale ale câmpului periodic din rețeaua cristalină. Se poate considera că raza de acțiune a perturbațiilor locale se întinde pe o distanță de ordinul a $10^{-7}cm$ şi deci va cuprinde câteva perioade ale rețelei cristaline. Cum viteza termică a electronilor este de ordinul a $10^7 cm/s$ rezultă că timpul de interacțiune a electronilor cu perturbațiile structurale este de ordinul a $10^{-14}s$. O astfel de interacțiune rapidă nu poate duce la o modificare observabilă a coordonatei dar poate modifica substanțial viteza şi cvasiimpulsul electronului. Un astfel de proces este similar cu cel care are loc în cazul ciocnirilor din mecanica clasică. In urma ciocnirilor are loc o modificare a numărului de electroni care se mişcă într-o anumită direcție. Din aceste motive procesele de ciocnire se mai numesc şi procese de împrăştiere.

Să presupunem că în urma ciocnirii electronul trece din starea $(\vec{r},\vec{k})$ în starea $(\vec{r}',\vec{k}')$. Ținând cont de faptul că în urma ciocnirii coordonata electronului nu se modifică prea mult putem presupune că probabilitatea de trecere în unitatea de timp a electronului din starea $(\vec{r},\vec{k})$ în starea $(\vec{r}',\vec{k}')$ nu va depinde de coordonatele $\vec{r}$ şi $\vec{r}'$ şi să o notăm cu $W(\vec{k},\vec{k}')$. De aici rezultă că fiecare ciocnire este însoțită de trecerea electronului din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k}'$. Pentru a realiza o astfel de tranziție este necesar ca starea $\vec{k}'$ să fie liberă. Din aceste motive, numărul electronilor care în intervalul de timp dt pot trece în urma împrăştierii din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k}'$, determină o diminuare a numărului de electroni din volumul $d\Gamma$. Dacă probabilitatea de tranziție este $W(\vec{k},\vec{k}')$ şi numărul stărilor inițiale ocupate din unitatea de volum este,

$$f(\vec{r},\vec{k},t)\cdot\frac{1}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{k}},$$

iar numărul stărilor $\vec{k}'$ libere este ,

$$\left[1-f(\vec{r},\vec{k}',t)\right]\cdot\frac{1}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{k}'},$$

atunci, în intervalul de timp dt, numărul electronilor din volumul elementar $d\Gamma$ va scădea cu,

$$-f(\vec{r},\vec{k},t)W(\vec{k},\vec{k}')\left[1-f(\vec{r},\vec{k}',t)\right]\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{r}}dt \qquad (7.1.9)$$

In acelaşi timp există o probabilitate finită ca electronii să revină în volumul elementar $d\Gamma$, adică să treacă din starea $\vec{k}'$ în starea $\vec{k}$. Numărul acestor electroni se poate exprima prin relația,

$$f(\vec{r},\vec{k}',t)W(\vec{k}',\vec{k})\cdot\left[1-f(\vec{r},\vec{k},t)\right]\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3}\cdot dt_{\vec{r}}dt, \qquad (7.1.10)$$

unde $W(\vec{k}',\vec{k})$, este probabilitatea ca electronul să treacă în unitatea de timp din starea $\vec{k}'$ în starea $\vec{k}$. Termenul,

$$\left[1-f(\vec{r},\vec{k},t)\right]\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3},$$

reprezintă numărul stărilor $\vec{k}$ libere. Prin urmare, în urma ciocnirilor, numărul electronilor din volumul elementar $d\Gamma$ variază în intervalul de timp dt cu mărimea,

$$\left\{f(\vec{k}')W(\vec{k}',\vec{k})\cdot\left[1-f(\vec{k})\right]-f(\vec{k})W(\vec{k},\vec{k}')\left[1-f(\vec{k}')\right]\right\}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{r}}\cdot dt\,. \qquad (7.1.11)$$

Pentru simplitate, noi aici am notat funcția f ca fiind dependentă numai de vectorul de undă $\vec{k}$. Pentru a găsi numărul total de electroni, care sunt împrăştiați în urma ciocnirilor, este necesar să socotim toate valorile posibile ale vectorului de undă $\vec{k}'$, adică este necesar să integrăm relația (7.1.11) pe tot volumul primei zone Brillouin, Ω_B, adică,

$$\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{r}}dt\cdot\int_{\Omega_B}\left\{f(\vec{k}')W(\vec{k}',\vec{k})\cdot\left[1-f(\vec{k})\right]-f(\vec{k})W(\vec{k},\vec{k}')\cdot\left[1-f(\vec{k}')\right]\right\}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3}. \quad (7.1.12)$$

Din cele arătate mai sus rezultă că atât mişcarea electronilor sub acțiunea unor forțe externe cât şi prezența fenomenelor de împrăştiere pot determina o modificare a numărului de electroni în volumul elementar din spațiul fazelor. Această modificare, care are loc în intervalul de timp de la t la $t+dt$, se poate exprima sub forma,

$$f(\vec{r},\vec{k},t+dt)\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}d\tau_{\vec{r}}-f(\vec{r},\vec{k},t)\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}d\tau_{\vec{r}}=\frac{\partial f}{\partial t}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}\cdot d\tau_{\vec{r}}dt. \quad (7.1.13)$$

Astfel, această relație trebuie să fie egală cu suma relațiilor exprimate prin formulele (7.1.6), (7.1.7) şi (7.1.12). După ce simplificăm cu,

$$\frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3}d\tau_{\vec{r}}dt, \quad (7.1.14)$$

se obține imediat,

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\left(\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}}f\right)-\frac{1}{\hbar}\cdot\left(\vec{F}\cdot\nabla_{\vec{k}}f\right)+$$
$$+\int_{\Omega_B}\left\{f(\vec{k}')W(\vec{k}',\vec{k})\cdot[1-f(\vec{k})]-f(\vec{k})W(\vec{k},\vec{k}')\cdot[1-f(\vec{k}')]\right\}\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3}\cdot \quad (7.1.15)$$

Conform principiului reversibilității microscopice a probabilității tranzițiilor directe şi indirecte, obținem,

$$W(\vec{k}',\vec{k})=W(\vec{k},k').$$

Ținând cont de această relație, formula (7.1.15) se poate simplifica astfel,

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\left(\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}}f\right)-\frac{1}{\hbar}\cdot\left(\vec{F}\cdot\nabla_{\vec{k}}f\right)+\int_{\Omega_B}W(\vec{k},\vec{k}')\cdot\left[f(\vec{k}')-f(\vec{k})\right]\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3}\cdot \quad (7.1.16)$$

Ecuația (7.1.15) este cunoscută sub denumirea de ***ecuația cinetică Boltzmann***. Această ecuație este o ecuație integro-diferențială întrucât funcția f pe care trebuie să o determinăm se află şi sub integrală.

In continuare să examinăm semnificația fizică a ecuației (7.1.15). Membrul stâng reprezintă

modificarea funcției de distribuție în timp. Primul şi al doilea termen din membrul drept al acestei ecuații reprezintă variația acestei funcții datorită câmpurilor de forțe externe care pot determina o mişcare a electronilor atât în spațiul geometric obişnuit cât şi în spațiul vectorilor de undă. Modificarea funcției de distribuție a electronilor pe stările energetice în urma împrăştierilor (ciocnirilor) este luată în considerație prin termenul al treilea din această ecuație. Ținând cont de aceste observații ecuația cinetică (7.1.15) se poate scrie sub forma,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{cimp} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ciocniri}, \tag{7.1.17}$$

unde termenul,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{cimp} = -\left(\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}} f\right) - \frac{1}{\hbar}\cdot\left(\vec{F}\cdot\nabla_{\vec{k}} f\right), \tag{7.1.18}$$

poartă denumirea de ***termenul de câmp al ecuației cinetice Boltzmann***, iar mărimea,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ciocniri} = \frac{1}{4\pi^3}\int_{\Omega_B}\left\{f(\vec{k}')W(\vec{k}',\vec{k})\cdot\left[1-f(\vec{k})\right] - f(\vec{k})W(\vec{k},\vec{k}')\cdot\left[1-f(\vec{k}')\right]\right\}\cdot d\tau_{\vec{k}'}, \tag{7.1.19}$$

se numeşte ***integrala ciocnirilor.*** In cazul proceselor staționare, când,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \tag{7.1.20}$$

ecuația cinetică Boltzmann va avea forma,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{cimp} = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{cicniri}, \tag{7.1.21}$$

sau, dacă ținem cont de relația, $W(\vec{k}',\vec{k}) = W(\vec{k},\vec{k}')$, atunci,

$$\left(\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}} f\right) + \frac{1}{\hbar}\cdot\left(\vec{F}\cdot\nabla_{\vec{k}} f\right) = \int_{\Omega_B} W(\vec{k},\vec{k}')\cdot\left[f(\vec{k}') - f(\vec{k})\right]\cdot\frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3}\cdot \tag{7.1.22}$$

Din relațiile (7.1.21) şi (7.1.22) rezultă imediat că în regim staționar variația funcției de distribuție, cauzată atât de mişcarea purtătorilor de sarcină cât şi de acțiunea forțelor externe, este compensată de ciocnirile purtătorilor de sarcină cu perturbațiile periodicității rețelei cristaline. Remarcăm faptul că ecuația cinetică Boltzmann este, în esență, cvasiclasică deoarece funcția de distribuție depinde atât de coordonata $\vec{r}$ cât şi de cvasiimpulsul $\vec{k}$. Din aceste motive ecuația Boltzmann se poate utiliza numai pentru studiul fenomenelor fizice în care are sens noțiunea de drum liber mediu. Asta înseamnă că drumul liber mediu al purtătorilor de sarcină trebuie să fie mai mare decât lungimea de

undă asociată lor. In plus, subliniem şi faptul că ecuația cinetică (7.1.15) se poate utiliza şi pentru descrierea fenomenelor de transport în câmp magnetic atâta timp cât câmpul magnetic este relativ mic şi nu determină el însuşi o modificare a spectrului energetic al electronilor. La echilibru termodinamic, când starea electronului este descrisă de funcția de distribuție Fermi-Dirac, adică,

$$f_0 = \left(1 + \exp\frac{E - F}{k_0 T}\right)^{-1}, \tag{7.1.23}$$

mişcarea electronului în cristal este determinată de energie termică. Din aceste motive, la echilibru termodinamic, membrul stâng din relația (7.1.22) este egal cu zero şi deci,

$$\int_{\Omega_B} W(\vec{k}, \vec{k}') \cdot \left[f_0(\vec{k}') - f_0(\vec{k}) \right] \cdot d\tau_{\vec{k}'} = 0 . \tag{7.1.24}$$

Din această relație rezultă că, într-un sistem care se află la echilibru termodinamic, fluxurile de electroni care trec din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k}'$ sunt egale cu fluxurile de electroni care trec din starea $\vec{k}'$ în starea $\vec{k}$, conform principiului echilibrului detaliat. Din relația (7.1.24) rezultă imediat egalitatea,

$$f_0(\vec{k}') = f_o(\vec{k}) . \tag{7.1.25}$$

Dacă notăm cu E_1, F_1 şi E_2, F_2 energia şi nivelul Fermi pentru electronii cu vectorii de undă $\vec{k}$ şi respectiv, $\vec{k}'$, atunci din (7.1.23) şi (7.1.25) rezultă imediat,

$$E_1 - F_1 = E_2 - F_2 . \tag{7.1.26}$$

Cum la echilibru termodinamic $E_1 = E_2$, rezultă că şi,

$$F_1 = F_2 . \tag{7.1.27}$$

Prin urmare, la echilibru termodinamic, în toate punctele sistemului termodinamic poziția nivelului Fermi este aceeaşi.

7.2. APROXIMAȚIA TIMPULUI DE RELAXARE.

7.2.1. TIMPUL DE RELAXARE.

Rezolvarea ecuației cinetice în cazul general sau chiar în cazul particular de regim staționar este o problemă destul de complicată. Această problemă se poate simplifica foarte mult în situațiile în care se poate introduce noțiunea de timp de relaxare. Aşa cum vom vedea mai departe, descrierea proceselor de împrăştiere cu ajutorul timpului de relaxare este posibilă dacă în urma ciocnirilor

purtătorii de sarcină îşi modifică foarte puțin energia (au loc ciocniri elastice) şi dacă procesele de împrăştiere determină o distribuție aleatorie a vitezelor.

Să presupunem că în momentul $t = 0$ încetează acțiunea forțelor externe asupra sistemului care este descris de funcția de neechilibru f. În aceste condiții termenul de câmp din relația (7.1.16) tinde la zero iar sistemul de electroni, în urma ciocnirilor, trece în starea de echilibru termodinamic, descrisă de funcția de echilibru f_0. Asta înseamnă că după întreruperea acțiunii câmpurilor externe, funcția de distribuție se va modifica numai datorită ciocnirilor dintre purtătorii de sarcină şi perturbațiile rețelei cristaline, adică,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} . \tag{7.2.1}$$

În situațiile în care abaterea distribuției purtătorilor de sarcină de la echilibru nu este prea mare se poate presupune că în absența câmpurilor externe viteza de variație a funcției de distribuție în urma ciocnirilor este proporțională cu abaterea ei de la echilibru, adică este proporțională cu $-(f - f_o)$ şi deci putem scrie,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = -\frac{f - f_o}{\tau(\vec{k})} . \tag{7.2.2}$$

unde $1/\tau(\vec{k})$ este un coeficient de proporționalitate care depinde de vectorul de undă $\vec{k}$. Dacă rezolvăm ecuația (7.2.2), atunci obținem,

$$(f - f_0) = (f - f_o)_{t=0} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \tag{7.2.3}$$

Din relația (7.2.3) rezultă că după încetarea acțiunii câmpurilor externe diferența $(f - f_o)$ se micşorează în timp după o lege exponențială, cu constanta de timp $\tau(\vec{k})$, care poartă denumirea de ***timp de relaxare.*** Prin urmare, mărimea $\tau(\vec{k})$ reprezintă intervalul de timp mediu în care sistemul revine la starea de echilibru termodinamic după încetarea acțiunii forțelor externe. Cum stabilirea stării de echilibru are loc prin intermediul ciocnirilor şi cum pentru aceasta sunt suficiente câteva ciocniri rezultă că timpul de relaxare trebuie să fie de ordinul timpului liber mediu al electronului. Ținând cont de aceste observații putem considera că drumul liber mediu ℓ este determinat de viteza $\vec{v}$ de mişcare a electronului şi de timpul de relaxare $\tau(\vec{k})$. Utilizând relația (7.2.2.), integrala ciocnirilor (7.1.19) se poate scrie sub forma,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = \int_{\Omega_B} W(\vec{k},\vec{k}') \cdot \left[f(\vec{k}') - f(\vec{k})\right] \cdot \frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} . \tag{7.2.4}$$

Cum câmpurile externe nu determină abateri mari ale funcției de distribuție de la echilibru termodinamic rezultă că pentru funcția de distribuție la neechilibru putem scrie,

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + f_1(\vec{k}), \tag{7.2.5}$$

unde $f_1(\vec{k})$ este o corecție la funcția de distribuție, cauzată de acțiunea externă asupra sistemului de electroni. In general, funcția de distribuție $f(\vec{k})$ ar putea fi reprezentată sub forma unei descompuneri în serie după energia E, adică,

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \alpha \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} + \beta \cdot \frac{\partial^2 f_0}{\partial E^2} \cdot \tag{7.2.6}$$

Dacă ne limităm numai la primii doi termeni din această descompunere în serie, atunci pentru corecția la funcția de distribuție putem scrie,

$$f_1(\vec{k}) = \alpha \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\vec{\chi}(E) \cdot \vec{\lambda} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \ , \tag{7.2.7}$$

deoarece componenta perturbată a funcției de distribuție este determinată atât de energia purtătorilor de sarcină cât şi de viteza lor. Mai departe se pune problema de a găsi forma explicită a funcțiilor $\vec{\chi}(E)$ şi $\vec{\lambda}(\vec{k})$. Pentru simplitate să presupunem că asupra cristalului acționează numai forța $\vec{F} = -e\vec{E}$, cauzată de un câmp electric extern omogen. Cum pentru un cristal omogen $\nabla_{\vec{r}} f = 0$, rezultă că în acest caz ecuația cinetică (7.1.22) va avea forma,

$$-\frac{e}{\hbar}\vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = \frac{\vec{\chi}(E) \cdot \vec{\lambda}(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \tag{7.2.8}$$

Pentru a evalua membrul stâng din această relație până la o aproximație de ordinul întâi după f_1 este suficient să considerăm că $f(\vec{k}) = f_0(\vec{k})$ şi deci,

$$\nabla_{\vec{k}} f \approx \nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\hbar^2}{m_n^*} \cdot \vec{k} \cdot \frac{\partial f_o}{\partial E} \cdot \tag{7.2.9}$$

Dacă introducem (7.2.9) în (7.2.8) se poate observa că,

$$\vec{\lambda}(\vec{k}) = \vec{k} \quad \text{şi} \quad \vec{\chi}(E) = -\frac{e\hbar}{m_n^*} \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \vec{E}, \tag{7.2.10}$$

şi deci, corecția la funcția de distribuție (7.2.7) se poate scrie sub forma,

$$f_1(\vec{k}) = \frac{e\hbar}{m_n^*} \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \vec{E} \cdot \vec{k} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \tag{7.2.11}$$

Cu aceste simplificări funcția de distribuție (7.2.6) se poate scrie acum sub forma,

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k}) + \frac{e\hbar}{m_n^*} \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \vec{E} \cdot \vec{k} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \qquad (7.2.12)$$

Se poate demonstra mai riguros că factorul $\vec{\lambda}(\vec{k}) = \vec{k}$ rămâne neschimbat şi în cazul când asupra electronului din cristal acționează forțe de altă natură. În schimb nu se întâmpla acelaşi lucru şi cu factorul $\vec{\chi}(E)$, definit prin relația (7.2.10). El îşi poate modifica forma în funcție de natura forțelor care acționează asupra purtătorilor de sarcină din cristal. Forma acestui factor determină în ultimă instanță un tip sau altul de fenomene de transport în solid.

In continuare vom presupune că timpul de relaxare $\tau(\vec{k})$ este determinat numai de procesele de împrăştiere ale purtătorilor de sarcină în prezența câmpurilor externe şi din aceste motive ecuația cinetică (7.1.22), pentru cazul staționar, se poate scrie sub forma,

$$\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{1}{\hbar} \cdot (\vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f) = - \frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})} = - \frac{f_1}{\tau(\vec{k})} \cdot \qquad (7.2.13)$$

Dacă ținem cont de formula (7.2.5), atunci integrala ciocnirilor (7.2.22) se poate scrie sub forma,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{\Omega_B} W(\vec{k}, \vec{k}') \cdot \left[f_1(\vec{k}') - f_1(\vec{k}) \right] d\tau_{\vec{k}'} \cdot \qquad (7.2.14)$$

Din formula (7.2.14) se poate determina timpul de relaxare. Intr-adevăr, dacă ținem cont de relațiile (7.2.14), (7.2.11) şi (7.2.5), atunci $\tau(\vec{k})$ se poate exprima sub forma,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(\vec{k})} &= - \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{\Omega_B} W(\vec{k}, \vec{k}') \cdot \frac{f_1(\vec{k}') - f_1(\vec{k})}{f_1(\vec{k})} \cdot d\tau_{\vec{k}'} = \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{W_B} W(\vec{k}, k') \cdot \left[1 - \frac{\frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \vec{k}' \cdot \vec{\chi}(E')}{\frac{\partial f_o}{\partial E} \cdot \vec{k} \cdot \vec{\chi}(E)} \right] \cdot d\tau_{\vec{k}'} \cdot \end{aligned} \qquad (7.2.15)$$

Aşa cum se ştie, ciocnirile pot fi elastice sau inelastice. Ciocnirile sunt elastice atunci când energia cinetică a particulelor care se ciocnesc nu se modifică şi sunt inelastice atunci când în urma actului de ciocnire energiile cinetice ale purtătorilor de sarcină se modifică. In continuare vom considera că ciocnirile purtătorilor de sarcină cu defectele structurale ale rețelei cristaline sunt elastice. De aici rezultă că în urma actului de ciocnire se va modifica numai direcția vectorului de undă, adică

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| \quad \text{sau} \quad |\vec{v}_0| = |\vec{v}_0'| \cdot \qquad (7.2.16)$$

De aici rezultă că şi,

$$E(\vec{k}') = E(\vec{k}), \tag{7.2.17}$$

dacă suprafețele izoenergetice ale benzilor energetice sunt sferice. Din aceste motive timpul de relaxare în cazul ciocnirilor elastice, dacă ținem cont de relațiile (7.2.16) şi (7.2.17), se poate exprima sub forma,

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \frac{1}{4\pi^3}\cdot\int_{\Omega_B} W(\vec{k},\vec{k}')\cdot\left[1-\frac{\vec{k}'\cdot\vec{\chi}(E)}{\vec{k}\cdot\vec{\chi}(E)}\right]\cdot d\tau_{\vec{k}'}\cdot \tag{7.2.18}$$

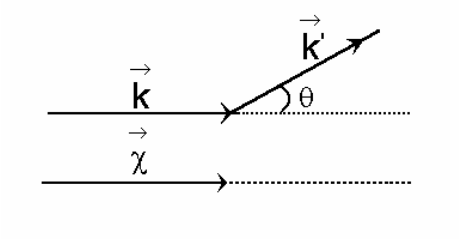


Fig.7.2. Modificarea vectorului de undă $\vec{k}$ în urma împrăştierii electronului.

Să presupunem că vectorii $\vec{\chi}(E)$, $\vec{k}$ şi $\vec{k}'$ sunt orientați aşa cum se arată în figura 7.2 şi atunci proiecțiile vectorilor $\vec{k}$ şi $\vec{k}'$ pe vectorul $\vec{\chi}(E)$ vor fi date de relațiile,

$$k_\chi = k; \qquad k'_\chi = k\cdot\cos\theta, \tag{7.2.19}$$

unde θ este unghiul dintre direcția inițială a electronului şi direcția lui care rezultă în urma actului de ciocnire. În aceste condiții, dacă ținem cont de relațiile (7.2.18) şi (7.2.19), putem scrie,

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \frac{1}{4\pi^3}\cdot\int_{\Omega_B} W(\vec{k},\vec{k}')\cdot\left[1-\frac{k'_\chi}{k_\chi}\right]\cdot d\tau_{\vec{k}'} = \frac{1}{4\pi^3}\cdot\int_{\Omega_B} W(\vec{k},\vec{k}')(1-\cos\theta)\cdot d\tau_{\vec{k}'}\cdot \tag{7.2.20}$$

Din cele prezentate mai sus rezultă că în analiza fenomenelor de transport problema fundamentală constă în calcularea funcției de distribuție de neechilibru cu ajutorul căreia se pot apoi determina toate mărimile ce caracterizează fenomenele cinetice, de exemplu, intensitatea curentului electric, fluxul energiei termice, intensitatea câmpului electric, etc. Dar, aşa cum rezultă din ecuația (7.2.13), această problemă se poate rezolva dacă se cunoaşte timpul de relaxare (7.2.20) şi deci, în ultimă instanță, trebuie să cunoaştem mecanismele de împrăştiere ale purtătorilor de sarcină. Orice

neomogenitate din cristal determină o perturbare a periodicității rețelei cristaline. Cum natura acestor defecte este diferită rezultă că şi împrăştierea purtătorilor de sarcină va fi tot diferită. Pentru a caracteriza calitativ toate tipurile de împrăştiere se introduce mărimea σ care se numeşte ***secțiune efectivă de împrăştiere.*** Să presupunem că n_0 este concentrația purtătorilor de sarcină liberi care se mişcă într-o direcție dată cu viteza v_0. Mărimea $(n_0 v_0)$ reprezintă fluxul de electroni care trece în unitatea de timp şi prin unitatea de suprafață. Dacă în calea acestui flux, pe unitatea de suprafață, se află centrii identici de împrăştiere, cu concentrația N, atunci numărul de electroni împrăştiați în unitatea de timp va fi dat de,

$$n_1 = \sigma \cdot N \cdot (n_0 v_0), \tag{7.2.21}$$

unde coeficientul de proporționalitate σ se numeşte ***secțiune efectivă de împrăştiere*** şi care, în esență, reprezintă acea regiune din vecinătatea unui centru în care se realizează împrăştiere a electronilor. Pe de altă parte, dacă notăm cu w probabilitatea de împrăştiere a unei singure particule în unitatea de timp, atunci numărul de electroni împrăştiați în unitatea de timp va fi dat de,

$$n_1 = w \cdot n_0. \tag{7.2.22}$$

Din relațiile (7.2.21) şi (7.2.22) rezultă imediat,

$$\sigma = \frac{(n_1 / N)}{n_0 v_0} \cdot \tag{7.2.23}$$

Prin urmare, secțiunea efectivă de împrăştiere σ reprezintă raportul dintre numărul purtătorilor de sarcină scoşi din fascicul în unitatea de timp în urma actelor de împrăştiere pe un singur centru şi fluxul de particule incidente. Pentru dimensiunea secțiunii efective avem,

$$[\sigma] = \frac{[w]}{[N v_0]} = \frac{T^{-1}}{L^{-3} \cdot L \cdot T^{-1}} = L^2 \cdot \tag{7.2.24}$$

Formula (7.2.23) se mai poate scrie şi astfel,

$$w = \sigma N v_o. \tag{7.2.25}$$

Din această relație rezultă că probabilitatea de împrăştiere a purtătorilor de sarcină este determinată de secțiunea de împrăştiere a fiecărui centru, de concentrația acestor centri cât şi de viteza de deplasare a purtătorilor de sarcină. În acelaşi timp să remarcăm că probabilitatea de ciocnire este invers proporțională cu timpul în care este parcurs drumul liber mediu, adică,

$$w = \frac{1}{\tau} \cdot \tag{7.2.26}$$

Astfel, drumul liber mediu, ℓ, şi timpul liber mediu, τ, se pot exprima în funcție de secțiunea efectivă de împrăştiere. Din (7.2.25) şi (7.2.26) rezultă imediat că,

$$\tau = \frac{1}{\sigma N v_o} = \frac{\ell}{v_o}\ , \tag{7.2.27}$$

şi deci,

$$\ell = \frac{1}{\sigma N}\cdot \tag{7.2.28}$$

Mărimea,

$$\frac{1}{\ell} = \sigma N, \tag{7.2.29}$$

reprezintă probabilitatea de împrăştiere a purtătorilor de sarcină pe unitatea de distanță parcursă. Să analizăm mai departe cazul în care există mai multe mecanisme de împrăştiere. Dacă mecanismul de împrăştiere cu numărul j este caracterizat prin secțiunea efectivă σ_j şi concentrația centrilor de împrăştiere N_j, atunci probabilitatea totală de împrăştiere a purtătorilor de sarcină va fi dată de suma probabilităților individuale de împrăştiere, adică,

$$w = \sum_j w_j$$

şi, ținând cont de relația (7.2.26), rezultă că timpul liber mediu când acționează mai multe mecanisme de împrăştiere se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{\tau} = \sum_j \frac{1}{\tau_j}\ . \tag{7.2.30}$$

Dacă avem în vedere faptul că,

$$\sum_j \sigma_j N_j = \sum_j \ell_j^{-1}\ , \tag{7.2.31}$$

rezultă că drumul liber mediu efectiv în acest caz va fi dat de relația,

$$\frac{1}{\ell} = \sum_j \frac{1}{\ell_j}\ . \tag{7.2.32}$$

Prin urmare, în prezența a mai multe mecanisme de împrăştiere, drumul liber mediu al purtătorilor de sarcină va fi întotdeauna mai mic decât valoarea minimă a parcursurilor libere specifice pentru fiecare mecanism de împrăştiere. In cristalele reale sunt posibile mai multe tipuri de defecte structurale (perturbații ale rețelei cristaline ideale), care pot determina împrăştierea purtătorilor de sarcină.

Ca centri de împrăştiere pot acționa oscilațiile termice ale atomilor din nodurile rețelei cristaline, impuritățile substituționale şi interstițiale, vacanțele, interstițialii sau defectele macroscopice cum ar fi dislocațiile, interfețele dintre microcristalite sau incluziunile. Pentru a caracteriza efectiv comportarea fiecărui tip de defect în actul de împrăştiere va trebui să determinăm secțiunea efectivă de împrăştiere, care nu reprezintă altceva decât suprafața în limitele căreia purtătorul de sarcină interacționează cu defectul structural.

Pentru descrierea proceselor de împrăştiere ale purtătorilor de sarcină este comod să

introducem şi alte mărimi. De exemplu în teoria cuantică a ciocnirilor se introduce noțiunea de ***secțiune diferențială efectivă de împrăştiere.*** Pentru a defini această mărime să considerăm centrul de împrăştiere A şi elementul de suprafață ds, perpendicular pe raza vectoare $\vec{r}$, care face unghiul θ cu fluxul incident de particule Φ (Fig.7.3). Dacă notăm cu $d\Phi$ numărul de particule care

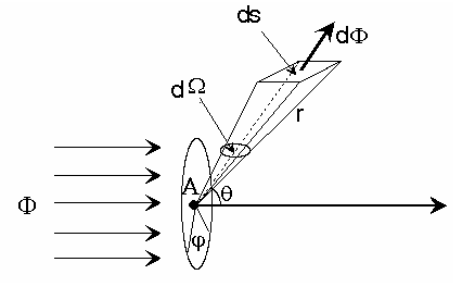


Fig.7.3. Reprezentarea schematică a fenomenului de împrăştiere a particulelor în elementul de unghi solid $d\Omega$ din vecinătatea unghiului θ.

trec prin elementul de suprafață ds în unitatea de timp şi cu Φ fluxul incident de particule, adică numărul de particule care cad în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafață, atunci putem scrie,

$$d\Phi = \sigma(\theta,\varphi)\Phi\frac{ds}{r^2} = \sigma(\theta,\varphi)\Phi d\Omega\ , \qquad (7.2.33)$$

unde coeficientul de proporționalitate $\sigma(\theta,\varphi)$ se numeşte ***secțiune diferențială efectivă de împrăştiere***. In cazul general $\sigma(\theta,\varphi)$ poate depinde de coordonatele sferice θ şi φ sau de energia cinetică a particulelor incidente. In cazul împrăştierilor elastice, când energia particulelor nu se modifică în actul de împrăştiere, secțiunea diferențială $\sigma(\theta,\varphi)$ va depinde numai de unghiurile φ şi θ, adică $\sigma=\sigma(\theta,\varphi)$, iar mărimea,

$$\sigma_i = \int \sigma(\theta,\varphi)\ d\Omega\ , \qquad (7.2.34)$$

se numeşte ***secțiune integrală de împrăştiere***.

Unul din cele mai simple mecanisme de împrăştiere se realizează în cazul ***împrăştierilor izotrope***, caracterizate prin aceea că după actul împrăştierii toate direcțiile electronului sunt egal probabile. In acest caz viteza de drift pe care o acumulează electronul pe parcursul drumului liber mediu este complet pierdută în actul de împrăştiere. Aşa cum vom vedea în continuare o astfel de situație se realizează în cazul împrăştierilor pe oscilațiile termice ale rețelei cristaline. În cazul altor mecanisme de împrăştiere, de exemplu în cazul împrăştierilor pe impuritățile ionizate, predomină împrăştierile sub unghiuri θ mici. Din aceste motive secțiunea integrală de împrăştiere σ_i, definită

prin relația (7.2.34), este util să fie înlocuită cu o altă secțiune integrală de împrăştiere, care se obține ca rezultat al medierii secțiunii diferențiale $\sigma(\theta,\varphi)$ cu o funcție de pondere corespunzătoare, prin intermediul căreia să se țină cont de modificarea vitezei de drift în actul de împrăştiere. Pentru a găsi această funcție vom presupune că înainte de actul împrăştierii electronul se mişcă pe direcția axei $Z(\theta=0)$ cu viteza v_{zo}, iar după ciocnire - pe direcția (θ,φ). Cum unghiul dintre direcția inițială şi cea de după ciocnire este θ, rezultă că variația vitezei δv_z, pe direcția de drift, adică pe direcția axei Z, va fi egală cu,

$$\delta v_z = v_{zo}(1-\cos\theta)\,. \tag{7.2.35}$$

Prin urmare, în cazul împrăştierilor izotrope, $\sigma(\theta,\varphi)$ va depinde numai de unghiul θ, iar variația medie a vitezei, raportată la un act singular de ciocnire, va fi dată de formula,

$$\overline{\delta v_z} = v_{zo}\frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi}(1-\cos\theta)\sigma(\theta)\sin\theta d\theta}{\int \sigma(\theta,\varphi)d\Omega}\cdot \tag{7.2.36}$$

Dacă definim secțiunea de împrăştiere σ_c cu ajutorul relației,

$$\sigma_c = 2\pi\int_0^{\pi}(1-\cos\theta)\sigma(\theta)\sin\theta d\theta, \tag{7.2.37}$$

atunci, ținând cont de relațiile (7.2.34) şi (7.2.37), putem scrie,

$$\overline{\delta v_z} = v_{zo}\frac{\sigma_c}{\sigma_i}\cdot \tag{7.2.38}$$

De aici rezultă că viteza inițială de drift se pierde complet după un număr mediu de ciocniri egal cu (σ_i/σ_c). Probabilitatea de realizare a unei ciocniri a electronului în intervalul de timp dt este egală cu $Nv\sigma_i dt$, iar probabilitatea de realizare a unei ciocniri în care să se piardă viteza inițială de drift este $Nv\sigma_c dt$, unde N este concentrația centrilor de împrăştiere. Din aceste motive secțiunea de împrăştiere σ_c este o mărime mai adecvată pentru descrierea fenomenelor de transport şi poartă denumirea de ***secțiune efectivă de transport*** sau ***secțiune efectivă de conducție***.

7.2.2. LEGĂTURA DINTRE TIMPUL DE RELAXARE ŞI SECȚIUNEA EFICACE DE ÎMPRĂŞTIERE.

În continuare, ne propunem să găsim relația dintre probabilitatea de tranziție a electronului, $W(\vec{k},\vec{k}')$, din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k}'$ şi secțiunea diferențială de împrăştiere $\sigma(\theta,\varphi)$. Pentru aceasta, vom scrie funcția $W(\vec{k},\vec{k}')$, din relația (7.2.20), ca fiind produsul a două funcții: una

radială, $w_r(k,k')$, şi care reprezintă probabilitatea de împrăştiere a electronului din starea k în starea k' în unitatea de volum din spațiul $\vec{k}$, centrată în punctul k', iar cealaltă funcție, $w_u(\theta,\varphi)$, exprimă componenta unghiulară a probabilității de tranziție şi reprezintă probabilitatea de împrăştiere a unei particule în unitatea de unghi solid pe direcția (θ,φ). Astfel putem scrie,

$$W(\vec{k},\vec{k}') = w_r(k,k')w_u(\theta,\varphi). \tag{7.2.39}$$

Dacă N este concentrația centrilor de împrăştiere, v_0 este viteza purtătorilor de sarcină la echilibru termodinamic cu concentrația n_0, atunci numărul purtătorilor de sarcină, împrăştiați în unitatea de unghi solid pe direcția (θ,φ), va fi egal cu $v_0 n_0 N\sigma(\theta,\varphi)$. Pe de altă parte, acelaşi număr va fi egal cu $n_0 w_u(\theta,\varphi)$, adică,

$$w_u(\theta,\varphi) = v_0 N\sigma(\theta,\varphi). \tag{7.2.40}$$

În cazul împrăştierilor elastice ($k = k'$), particulele se află pe aceeaşi suprafață izoenergetică şi deci $w_r(k,k')$ trebuie să fie proporțională cu $\delta(k-k')$ şi invers proporțională cu k'^2, adică,

$$w_r(k,k') = \frac{C}{k'^2}\cdot\delta(k-k'), \tag{7.2.41}$$

unde coeficientul de proporționalitate $C = 4\pi^3$, aşa cum rezultă din condiția de normare,

$$\frac{1}{4\pi^3}\cdot\int_0^\infty \frac{C}{k'^2}\cdot k'^2\delta(k-k')dk' = 1. \tag{7.2.42}$$

În aceste condiții şi ținând cont de faptul că $d\tau_{\vec{k}'} = k'^2\sin\theta d\theta d\varphi dk'$, relația (7.2.20) se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{\tau(k)} = \int_0^\pi\int_0^{2\pi} w_u(\theta,\varphi)(1-\cos\theta)\sin\theta d\theta d\varphi\cdot\frac{1}{4\pi^3}\int_0^\infty w_r(k,k')\cdot k'^2 dk'. \tag{7.2.43}$$

Dacă înlocuim (7.2.40) şi (7.2.41) în (7.2.43), atunci obținem,

$$\frac{1}{\tau(k)} = v_0 N\int_0^{2\pi}\int_0^\pi \sigma(\theta,\varphi)(1-\cos\theta)\sin\theta d\varphi d\theta. \tag{7.2.44}$$

În cazul când $\sigma(\theta,\varphi) = \sigma(\theta)$, relația (7.2.44) se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{\tau(k)} = 2\pi v_0 N \int_0^{\pi} \sigma(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta d\theta = v_0 N \sigma_c , \qquad (7.2.45)$$

unde σ_c este ***secțiunea efectivă de transport*** sau ***secțiune efectivă de conducție.***

7.3. MECANISME DE ÎMPRĂŞTIERE A PURTĂTORILOR DE SARCINĂ.

7.3.1. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE IMPURITĂȚILE IONIZATE.

A. CAZUL IMPURITĂȚILOR IONIZATE CU POTENȚIAL COULOMBIAN.

În semiconductorii cu impurități donoare sau acceptoare mecanismul principal de împrăştiere a purtătorilor de sarcină constă în împrăştierea electronilor sau golurilor pe ionii acestor impurități. Fiecare ion de impuritate (pozitiv sau negativ) va crea în vecinătatea lui un câmp electric şi sub acțiunea acestui câmp purtătorii de sarcină (electronii sau golurile) vor fi deviați de la traiectoria lor inițială.

In figura 7.4 este ilustrat calitativ mecanismul de împrăştiere pentru electroni şi goluri în cazul când acționează ca centru de împrăştiere un ion pozitiv. Purtătorii de sarcină vor fi deviați de la traiectoria inițială cu atât mai puternic cu cât viteza lor este mai mare şi cu cât se apropie mai mult de centrul împrăştietor. În esență problema împrăştierii purtătorilor de sarcină se reduce la a găsi traiectoria unei particule încărcate cu o sarcină pozitivă sau negativă într-un câmp electric cu simetrie centrală. O astfel de problemă se poate rezolva simplu prin metodele clasice. În acest scop vom considera purtătorul de sarcină ca o particulă clasică care se mişcă în câmpul coulombian al ionului de impuritate cu sarcina pozitivă Ze. În acest caz energia potențială de interacțiune se poate reprezenta sub forma,

$$U(r) = \pm \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon r} , \qquad (7.3.1)$$

unde semnul "+" corespunde golurilor iar semnul "-" corespunde electronilor. Calculele efectuate în acest scop arată că în câmpul coulombian al ionului purtătorii de sarcină au o traiectorie hiperbolică. Daca notăm cu b parametrul de ciocnire, adică distanța minimă dintre ion şi traiectoria purtătorului de sarcină (Fig.7.4), iar cu θ unghiul de împrăştiere, adică unghiul dintre direcția inițială a purtătorului de sarcină şi direcția după ce a interacționat cu centrul împrăştietor, atunci se poate arăta că,

$$b = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 m_n^* v_0^2} \cdot \mathrm{ctg}(\theta/2), \tag{7.3.2}$$

unde m_n^* şi v_0 sunt masa efectivă şi respectiv, viteza de mişcare a purtătorului de sarcină, iar θ este un ghiul de împrăştiere. Procesul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină este un proces aleatoriu şi deci, diferiți purtători de sarcină vor fi împrăştiați sub diferite unghiuri față de direcțiile

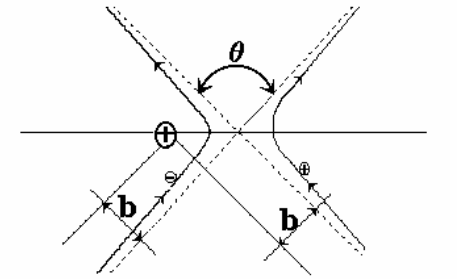


Fig.7.4. Modificarea traiectoriilor electronului şi golului atunci când trec prin vecinătatea unui ion pozitiv.

inițiale. Din aceste motive atunci când calculăm timpul de relaxare trebuie să luăm în considerație valoarea mediată după unghiurile de împrăştiere pentru secțiunea de împrăştiere σ. Să presupunem că unghiul de împrăştiere variază între θ şi $\theta + d\theta$. Cum centrul de împrăştiere are o simetrie axială rezultă că aceste unghiuri vor fi unghiurile dintre vârfurile a două conuri, aşa cum se arată în figura 7.5. Unghiul solid $d\Omega$, cuprins între aceste două conuri, se poate exprima cu ajutorul relației,

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta. \tag{7.3.3}$$

Secțiunea diferențială de împrăştiere $\sigma(\theta)$, prin definiție, este dată de,

$$\sigma(\theta)d\Omega = \frac{\text{nr. electronilor deviati in unghiul solid } d\Omega}{\text{nr. electronilor incidenti pe unitatea de suprafata}} \cdot \tag{7.3.4}$$

Dacă n_0 este concentrația electronilor iar v_0 este viteza lor, atunci $(n_0 v_0)$ reprezintă numărul electronilor care cad în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafață, iar numărul electronilor deviați sub unghiul θ în unghiul solid $d\Omega$ şi în unitatea de timp va fi dat de numărul electronilor care cad pe suprafața inelului circular $2\pi b|db|$, adică de $(2\pi b n_0 v_0 |db|)$. Astfel, conform definiției (7.3.4), obținem,

$$\sigma(\theta)d\Omega = \frac{2\pi b n_0 v_0 \,|\, db \,|}{(n_0 v_0)} = 2\pi b \,|\, db \,|. \qquad (7.3.5)$$

Din formula (7.3.2) rezultă imediat,

$$db = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_o m_n^* v_0^2 \sin^2\frac{\theta}{2}} \cdot d\theta, \qquad (7.3.6)$$

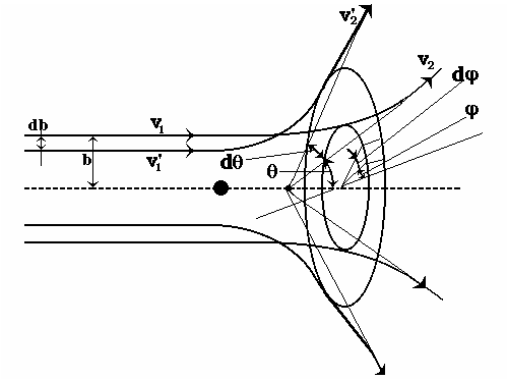


Fig.7.5. Curbarea traiectoriei purtătorilor de sarcină în cazul împrăştierii lor pe un centru punctiform cu sarcină de acelaşi semn.

şi, ținând cont de relațiile (7.3.4)-(7.3.6), se obține imediat expresia,

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_o m_n^* v_0^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}} \cdot \qquad (7.3.7)$$

Această formulă a fost obținută de Rutherford în studiul împrăştierii particulelor α pe nucleele elementelor atomice. Dacă N_i este concentrația ionilor, atunci timpul de relaxare din relația (7.2.45) se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{\tau(k)} = 2\pi N_i v_0(k)\int_0^{\pi}\sigma(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta d\theta = v_0(k)N_i\sigma_c. \qquad (7.3.8)$$

Mărimea,

$$\sigma_c = 2\pi\int_0^{\pi}\sigma(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta d\theta\ , \tag{7.3.9}$$

aşa cum s-a menționat mai sus, se numeşte ***secțiune efectivă de transport*** şi reprezintă o mediere a secțiunii diferențiale de împrăştiere după unghiurile θ şi cu funcția de pondere $(1-\cos\theta)$. Având în vedere formula (7.3.9), pentru timpul de relaxare putem scrie relația,

$$\tau(k) = \frac{1}{v_0(k)\sigma_c N_i}\ , \tag{7.3.10}$$

iar drumul liber mediu va fi dat de formula,

$$\ell(k) = \tau(k)\cdot v_0(k) = \frac{1}{\sigma_c N_i}\cdot \tag{7.3.11}$$

Aşa cum rezultă din formula (7.3.7), împrăştierea purtătorilor de sarcină pe ionii impurităților este destul de anizotropă. Împrăştierile sub unghiuri mici (sau pentru valori mari ale parametrului de ciocnire b) sunt predominante.

Dacă în formula (7.3.9) se introduce expresia secțiunii diferențiale $\sigma(\theta)$ din formula (7.3.7), atunci integrala va fi divergentă la limita inferioară $\theta = 0$ (secțiunea eficace $\sigma_c \to \infty$). Este însă cunoscut faptul că secțiunea eficace de împrăştiere a purtătorilor de sarcină are întotdeauna o valoare finită.

Din aceste motive integrarea în (7.3.9) se face de la o valoare minimă a unghiului de împrăştiere, θ_{min}, până la valoarea $\theta = \pi$. Lui θ_{min} îi va corespunde, evident, un parametru de ciocnire cu valoare maximă, b_{max}. Această valoare, b_{max}, a parametrului de ciocnire se poate determina din următoarele considerații.

Să presupunem că centrii împrăştietori, N_i, sunt distribuiți uniform în cristal şi atunci distanța medie dintre ei va fi egală cu $N_i^{-1/3}$. În aceste condiții putem limita sfera de acțiune a fiecărui centru împrăştietor la jumătatea distanței dintre aceşti centri şi deci putem considera că valoarea maximă a parametrului de ciocnire este dată de relația,

$$b_{max} = \frac{1}{2}\cdot N_i^{-1/3}\ . \tag{7.3.12}$$

Această valoare corespunde celei mai mici valori a unghiului de împrăştiere, θ_{min}, care se poate determina cu ajutorul formulei (7.3.2),

$$\mathrm{ctg}\frac{\theta_{min}}{2} = \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_o m_n^* v_0^2}{Ze^2}\cdot b_{max} = \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_o m_n^* v_0^2}{Ze^2}\cdot\frac{1}{2N_i^{1/3}}. \tag{7.3.13}$$

Ținând cont de această relație, din (7.3.8) rezultă imediat că,

$$\frac{1}{\tau(k)} = 2\pi N_i v_0(k)\cdot \int_{\theta_{min}}^{\pi} \sigma(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta d\theta =$$

$$= 8\pi\left(\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 m_n^* v_0^2}\right)^2 \cdot N_i \cdot v_0(k)\cdot \ln\frac{1}{\sin^2\frac{\theta_{min}}{2}} = \tag{7.3.14}$$

$$= 2\pi\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o m_n^* v_0^2}\right)^2 \cdot N_i \cdot v_0(k)\cdot \ln\left[1+ctg^2\frac{\theta_{min}}{2}\right]\cdot$$

Prin urmare, timpul de relaxare în urma împrăştierii purtătorilor de sarcină pe impuritățile ionizate se poate scrie sub forma,

$$\tau(k) = \frac{1}{2\pi}\cdot\left(\frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_o m_n^*}{Ze^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{N_i}\cdot\frac{v_0^3(k)}{\ln\left[1+\left(\frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_o m_n^* v_0^2}{2Ze^2 N_i^{1/3}}\right)^2\right]}\cdot \tag{7.3.15}$$

Această expresie pentru timpul de relaxare este cunoscută în literatură ca fiind formula Conwell-Weisskopf. Dacă exprimăm viteza purtătorilor de sarcină prin relația,

$$v_0(k) = \left(\frac{2}{m_n^*}\cdot E\right)^{1/2},$$

atunci, timpul de relaxare se poate scrie sub forma,

$$\tau_i = \tau_i^o \cdot E^{3/2}, \tag{7.3.16}$$

unde,

$$\tau_i^o = \frac{(2m_n^*)^{1/2}\cdot(4\pi\varepsilon\varepsilon_o)^2}{\pi Z^2 e^4 N_i \cdot \ln\left[1+\left(\frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_o E}{Ze^2 N_i^{1/3}}\right)^2\right]}, \tag{7.3.17}$$

şi depinde slab de energia purtătorilor de sarcină. Pentru drumul liber mediu al purtătorilor de sarcină, în acest caz, avem expresia,

$$\ell(k) = v_0(k)\cdot\tau(k) = \left(\frac{2}{m_n^*}\right)^{1/2}\cdot\tau_i^o\cdot E^2. \tag{7.3.18}$$

Dependența (7.3.16) este tipică în cazul când împrăştierea purtătorilor de sarcină se realizează pe impuritățile ionizate şi arată că timpul de relaxare este cu atât mai mare cu cât este mai mare energia purtătorilor de sarcină. Totuşi, trebuie ținut seama de faptul că, pentru energii foarte mici ale purtătorilor de sarcină, cum este cazul la temperaturi foarte coborâte, dependența (7.3.16) nu mai este adevărată. Într-adevăr, dacă în formula (7.3.17) facem $E \to 0$ (şi deci $v_0 \to 0$), atunci, utilizând aproximația $\ln(1+x) \cong x \quad (x << 1)$, în formula (7.3.15), obținem,

$$\tau_i = \frac{(2m_n^*)^{1/2}}{\pi N_i} \cdot E^{-1/2}. \tag{7.3.19}$$

Din această relație rezultă că în domeniul temperaturilor coborâte timpul de relaxare scade cu creşterea energiei purtătorilor de sarcină. Până în prezent noi am analizat împrăştierea purtătorilor de sarcină pe impuritățile ionizate numai din punctul de vedere al mecanicii clasice. În acest scop s-a considerat că potențialul de împrăştiere are o formă coulombiană într-un mediu cu constanta dielectrică ε (formula (7.3.1)). Pentru a asigura convergența integralei, care defineşte timpul de relaxare, s-a presupus că raza de acțiune a câmpului electric creat de ioni asupra purtătorilor de sarcină ar fi egală cu jumătate din distanța medie dintre ioni (raza maximă de acțiune $r_{max} = b_{max} = \frac{1}{2} \cdot N_i^{-1/3}$). O astfel de ipoteză se poate justifica dacă ținem cont de efectul ecranării câmpului electric al impurităților ionizate de către purtătorii de sarcină liberi. Tocmai acest efect de ecranare "taie" acțiunea la distanță a câmpului electric creat de ioni şi asigură convergența integralei care defineşte timpul de relaxare. În continuare vom analiza mai în detaliu această problemă.

B.CAZUL IMPURITĂȚILOR CU POTENȚIAL ECRANAT.

Să considerăm un cristal în care concentrația medie a electronilor este n_0 şi că în vecinătatea ionului concentrația electronilor este $n_0'(\vec{r})$. Dacă $V(\vec{r})$ este potențialul câmpului electric creat de sarcina electrică punctiformă a ionului, atunci ecuația Poisson se poate scrie sub forma,

$$\nabla^2 V = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_o}(n_0' - n_0), \tag{7.3.20}$$

unde ε este constanta dielectrică a cristalului, iar condițiile la limită au forma,

$$\lim_{\vec{r}\to 0} V(\vec{r}) = \pm\frac{Ze}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r} \quad \text{şi} \quad \lim_{\vec{r}\to\infty} V(\vec{r}) = 0. \tag{7.3.21}$$

În cazul unui potențial cu simetrie sferică,

$$\nabla^2 V = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dV}{dr}\right),$$

şi deci, ecuația Poisson (7.3.20) va avea forma,

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dV}{dr}\right)=\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}\cdot(n_0'-n_0)\,. \tag{7.3.22}$$

Concentrația electronilor, conform relației (6.3.4), este data de relația,

$$n_0=N_c\cdot F_{1/2}(\xi), \tag{7.3.23}$$

unde $F_{1/2}(\xi)$ este integrala Fermi de ordinul 1/2, iar $\xi=\dfrac{F-E_c}{k_0T}$ (F – energia nivelului Fermi, E_c - marginea inferioară a benzii de conducție). Dacă potențialul $V(\vec{r})$ variază lent, atunci energia potențială a electronului ($-eV$) se adaugă la energia electronului $E=\hbar^2\vec{k}^2/2m^*$ din funcția de distribuție , aşa că putem scrie,

$$f=\left[1+\exp\left(\frac{E-eV-F}{k_0T}\right)\right]^{-1}\cdot \tag{7.3.24}$$

Dacă se efectuează calcule similare cu cele din capitolul VI atunci pentru concentrația electronilor din vecinătatea ionului se obține expresia,

$$n'=N_c\cdot F_{1/2}(\xi+x)\,, \tag{7.3.25}$$

unde aici $x=eV/kT$.

Dacă $x<<\xi$, atunci se poate descompune în serie (7.3.25) după puterile lui x şi dacă ne limităm numai la primii doi termeni atunci putem scrie,

$$n_0'=n_0+N_c\cdot F_{1/2}'(\xi)\cdot x, \tag{7.3.26}$$

unde,

$$F_{1/2}'(\xi)\equiv\left.\frac{\partial F_{1/2}(\xi+x)}{\partial x}\right|_{x=0}\cdot \tag{7.3.27}$$

Din (7.3.22) şi (7.3.26) rezultă ecuația,

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dV}{dr}\right)=\frac{V}{L_D^2}\,, \tag{7.3.28}$$

unde mărimea L_D se numeşte ***rază de ecranare Debye*** şi este dată de expresia,

$$\frac{1}{L_D}=\left[\frac{e^2N_c}{\varepsilon\varepsilon_o kT}\cdot F'_{1/2}(\xi)\right]^{1/2}. \qquad (7.3.29)$$

Soluția ecuației (7.3.28), care are simetrie sferică şi satisface condițiile la limită (7.3.21), se poate scrie sub forma,

$$V(r)=\pm\frac{Ze}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r}\cdot\exp\left(-\frac{r}{L_D}\right). \qquad (7.3.30)$$

De acest lucru ne putem convinge imediat dacă introducem (7.3.30) în ecuația (7.3.28).

Pentru o distanță L_D dată, conform relației (7.3.30), potențialul V, scade de e ori şi din aceste motive mărimea L_D se numeş*te* ***rază de ecranare***. Această mărime se poate evalua uşor în două cazuri limită şi anume în cazul când concentrația purtătorilor de sarcină este mare sau în cazul când este mică.

- GAZUL ELECTRONIC ESTE NEDEGENERAT. Din relațiile (6.3.4), (6.3.14) şi (7.3.26) rezultă imediat,

$$F'_{1/2}(\xi)=\left[\frac{\partial F_{1/2}}{\partial x}\right]_{x=0}=e^{\xi}=\frac{n_0}{N_c}.$$

Dacă ținem cont de relația (7.3.28), atunci, pentru raza de ecranare Debye, se obține formula,

$$L_D=\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_o kT}{e^2n_0}\right)^{1/2}. \qquad (7.3.31)$$

Această relație se mai poate scrie sub forma,

$$\frac{L_D}{(d/2)}=\sqrt{\frac{kT}{(e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_o d)}}, \qquad (7.3.32)$$

unde d reprezintă distanța medie dintre electroni, adică $d=n_0^{-1/3}$. Din (7.3.32) se poate observa că raportul $L_D/(d/2)$ este egal cu rădăcina pătrată din raportul dintre energia termică a purtătorilor de sarcină şi energia coulombiană de interacțiune a perechilor de electroni, care sunt separați între ei prin distanțe egale cu distanța medie dintre electroni.

- GAZUL ELECTRONIC ESTE DEGENERAT. În acest caz, din relațiile (6.3.21), (6.3.4) şi (7.3.26) se obține imediat,

$$F'_{1/2}(\xi)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\left(\frac{3n_0\sqrt{\pi}}{4N_c}\right)^{1/3}. \qquad (7.3.33)$$

Dacă introducem această valoare în expresia (7.3.31), atunci pentru raza de ecranare Debye se obține relația,

$$\frac{1}{L_D^2}=\left[\frac{e^2 m_n^*}{\pi\varepsilon\varepsilon_0\hbar^2}\cdot\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{1/3}\right]. \tag{7.3.34}$$

Dacă avem în vedere că $d=n_0^{-1/3}$ şi presupunând că $(3/\pi)\approx 1$, expresia (7.3.34) se mai poate scrie sub forma,

$$\frac{\hbar^2 L_D^{-2}}{2m_n^*}\approx\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o(d/2)}\cdot \tag{7.3.35}$$

Din această relație rezultă că energia cuantică a electronului în regiunea cu dimensiunea lineară L_D este de ordinul energiei coulombiene de interacțiune dintre perechile de electroni separate prin distanța (d/2).

Energia potențială de perturbare, în cazul unui potențial ecranat (7.3.30), se poate reprezenta sub forma,

$$V(r)=\pm\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r}\cdot\exp\left(-\frac{r}{L_D}\right). \tag{7.3.36}$$

Pe de altă parte, aşa cum se ştie din mecanica cuantică, dependența unghiulară a secțiunii diferențiale de împrăştiere este data de relația,

$$\sigma(\theta,\varphi)=\left|\frac{2m^*}{\hbar^2}\int_0^\infty r\,V(r)\cdot\frac{\sin\eta r}{r}\cdot dr\right|^2, \tag{7.3.37}$$

unde,

$$\eta=2k\sin\frac{\theta}{2}\cdot \tag{7.3.38}$$

Dacă se introduce energia potențială de perturbare (7.3.36) în expresia integralei pentru secțiunea diferențială de împrăştiere (7.3.37) atunci avem,

$$\sigma(\theta,\varphi)=\left|\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\cdot\int_0^\infty r\cdot\frac{1}{r}\exp\left(-\frac{r}{L_D}\right)\cdot\frac{\sin\eta r}{r}\cdot dr\right|^2=$$

$$=\left|\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\cdot\frac{1}{2i\eta}\cdot\int_0^\infty\left[\exp\left(-\frac{r}{L_D}+i\eta r\right)-\exp\left(-\frac{r}{L_D}-i\eta r\right)\cdot dr\right]\right|^2= \tag{7.3.39}$$

$$=\left|\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\cdot\frac{1}{\eta^2+L_D^{-2}}\right|^2=\sigma(\theta).$$

În ipoteza că N_i este concentrația ionilor, atunci timpul de relaxare din (7.2.45) va fi,

$$\frac{1}{\tau(k)} = v_0 N_i \cdot 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta\, d\theta =$$

$$= \frac{2\pi v_0 N_i}{(4k)^2} \cdot \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \right)^2 \cdot \int_0^{\pi} \frac{2\sin^2\frac{\theta}{2} \cdot 2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}}{\left[(2kL_D)^{-2} + \sin^2\frac{\theta}{2} \right]^2} \cdot d\theta .$$

Notând $y = \sin^2\frac{\theta}{2}$, această expresie se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{8\pi v_0 N_i}{(4k)^2} \cdot \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \right)^2 \cdot \int_0^{\pi} \frac{y\, dy}{\left[\frac{1}{(2kL_D)^2} + y \right]^2} ,$$

sau,

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{8\pi v_0 N_i}{(4k)^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \right)^2 \cdot \left\{ \ln\left[1 + (2kL_D)^2 \right] - \frac{(2kL_D)^2}{1 + (2kL_D)^2} \right\} . \qquad (7.3.40)$$

Ținând cont de faptul că, $k = m^* v_0 / \hbar$, din (7.3.40) rezultă expresia,

$$\tau(k) = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 m_n^*}{Ze^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{N_i} \cdot \frac{v_0^3(k)}{g(\beta)} , \qquad (7.3.41)$$

unde,

$$g(\beta) = \ln\left(1 + \beta^2\right) - \frac{\beta^2}{1+\beta^2} , \qquad (7.3.42)$$

iar,

$$\beta = 2kL_D . \qquad (7.3.43)$$

Relația (7.3.41) este cunoscută în literatura de specialitatea ca fiind formula Brooks-Herring, după numele celor doi autori care au făcut aceste calcule. Se poate observa uşor că funcția $g(\beta)$ din (7.3.41) variază lent în limite destul de largi ale parametrului β şi din aceste motive se poate

considera că $\tau(k) \approx E^{3/2}$, la fel ca în cazul formulei (7.3.15). Atât formula Conwell-Weisskopf (7.3.15) cât şi formula Brooks-Herring (7.3.41) dau rezultate practic identice până la concentrații ale impurităților de ordinul a $10^{18}\,cm^{-3}$. Cu toate acestea, formula Brooks-Herring are un caracter mai general, deoarece ține cont de efectul de ecranare şi este dedusă pe baza principiilor din mecanica cuantică.

7.3.2.ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE OSCILAȚIILE TERMICE ALE REȚELEI CRISTALINE.

Aşa după cum se ştie, electronului aflat într-o stare staționară în câmpul periodic al unui cristal ideal îi corespunde viteza $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} E$, care este independentă de timp. Cum electronul are sarcina $(-e)$, rezultă că unei viteze constante îi va corespunde un curent staționar, chiar în absența unui câmp electric extern. Astfel, de aici ar rezulta că rezistența electrică a unui cristal ideal ar trebui sa fie egală cu zero în timp ce experimental s-a dovedit că oricare cristal ideal are o rezistență electrică finită. De aici rezultă că chiar într-un cristal ideal şi la cele mai coborâte temperaturi trebuie să existe un mecanism de împrăştiere a purtătorilor de sarcină. Acest mecanism este cauzat de oscilațiile termice ale rețelei cristaline.

Utilizând noțiunea de fonon noi putem interpreta împrăştierea purtătorilor de sarcină pe oscilațiile termice ale rețelei cristaline în termenii interacțiunilor corpusculare. Astfel, electronii sau golurile în urma ciocnirii cu fononii, pot primi sau ceda atât energie cât şi cvasiimpuls. Dacă avem în vedere faptul că numărul fononilor din unitatea de volum a cristalului depinde de temperatură rezultă că şi intensitatea actelor de împrăştiere va depinde de temperatură.

Ținând cont de faptul că purtătorii de sarcină interacționează diferit cu fononii acustici şi respectiv, cu fononii optici, noi vom analiza separat aceste fenomene.

A. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE FONONII ACUSTICI.

Pentru a putea utiliza aici teoria generală a tranzițiilor cuantice din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k}'$ noi trebuie sa definim, mai întâi, energia potențială de perturbare, cauzată de oscilațiile termice ale rețelei cristaline, care face ca purtătorii să treacă dintr-o stare în alta. În acest scop sunt utilizate două metode.

Prima metodă are la bază ipoteza cu privire la deformarea ionilor (Bloch, 1928), care constă în a presupune că energia potențială a electronului în punctul $\vec{r}$, înainte de deformare este egală cu $U(\vec{r})$, iar după deformare se transferă în punctul $\vec{r} + \vec{u}$, unde energia potențială era $U(\vec{r} + \vec{u})$. Astfel, în aproximația lineară după deformarea $\vec{u}$, energia potențială de perturbare în punctul $\vec{r}$ se poate exprima prin relația,

$$\Delta U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{u}) - U(\vec{r}) = \nabla_{\vec{r}} U \cdot \vec{u}\,.$$

Operatorul energiei potențiale de perturbare, în acest caz, va avea forma,

$$\hat{W}(\vec{r}, t) = \Delta U(\vec{r}) = \nabla_{\vec{r}} U \cdot \vec{u}\,. \qquad (7.3.44)$$

A doua metodă este cunoscută în literatura de specialitate ca fiind ***metoda potențialului de deformare*** (Bardeen şi Shockley, 1952). Astfel, în aproximația mediului continuu pentru un cristal, unda armonică, caracterizată prin frecvența ciclică ω şi vectorul de undă $\vec{K}$, determină o deplasare $\vec{u}(\vec{r},t)$ a punctului $\vec{r}$ la momentul t, care se poate reprezenta sub forma,

$$\vec{u}(\vec{r},t)=\vec{u}_0\exp\left\{-i\left[\omega t-(\vec{K}\cdot\vec{r})+\frac{\pi}{2}\right]\right\}, \qquad (7.3.45)$$

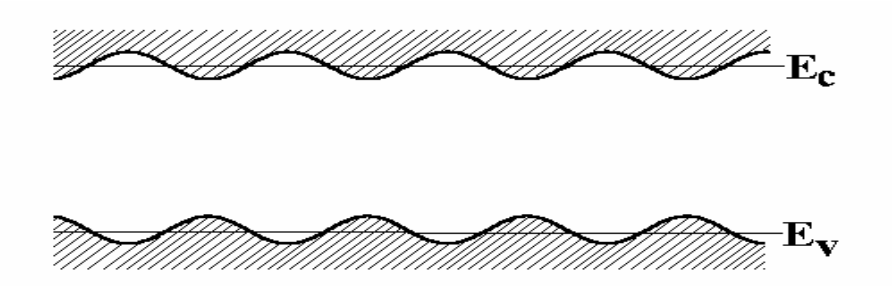


Fig.7.6. Reprezentarea schematică a modificării marginii inferioare a benzii de conducție şi respectiv, a marginii superioare a benzii de valență când cristalul este parcurs de o undă elastică longitudinală.

unde $\vec{u}_0$ reprezintă amplitudinea oscilațiilor, iar defazajul $\frac{\pi}{2}$ este introdus numai pentru a simplifica ulterior calculele. Aşa cum se ştie din teoria elasticității, deformarea $\vec{u}$ va cauza o variație relativă a volumului, care se poate exprima prin relația,

$$\in=\frac{\Delta V}{V}=\mathrm{div}\vec{u}(\vec{r},t)=i(\vec{K}\cdot\vec{u}_0)\exp\left\{-i\left[\omega t-(\vec{K}\cdot\vec{r})+\frac{\pi}{2}\right]\right\}= \qquad (7.3.46)$$
$$=(\vec{K}\cdot\vec{u}_0)\exp\left\{-i\left[\omega t-(\vec{K}\cdot\vec{r})\right]\right\}.$$

Din această relație rezultă că, în cazul cristalelor cu simetrie cubică, poate avea loc o variație relativă (de compresie sau extensie) a volumului numai în cazul undelor longitudinale. Pentru cristalele anizotrope, deformarea relativă locală are loc indiferent de tipul undelor elastice (longitudinale sau transversale), care se propagă. Aşa cum se ştie din aproximația legăturilor tari pentru spectrul energetic al electronului în cristal, atât poziția cât şi lărgimea benzilor energetice depind de constanta rețelei cristaline.

Prin urmare, deformațiile locale, cauzate de oscilațiile termice ale atomilor, vor determina o modificare locală a spectrului energetic al electronului. Undele elastice transversale determină în corpul solid numai o deformare de deplasare şi nu modifică local volumul cristalului. Astfel, distanța dintre atomi va fi modificată numai de undele longitudinale, care corespund fononilor acustici

longitudinali şi care vor determina o deformare de extensie sau de compresie a cristalului. Această modificare a volumului cristalului va determina, la rândul ei, o modificare ondulatorie atât a marginii inferioare a benzii de conducție cât şi a marginii superioare a benzii de valență (Fig.7.6). În cazul deformațiilor elastice mici putem scrie,

$$E_c(\in) = E_c(0) + \frac{\partial E_c}{\partial \in}\cdot \in + \frac{\partial^2 E_c}{\partial \in^2}\cdot \in^2 + \cdots \tag{7.3.47}$$

$$E_v(\in) = E_v(0) + \frac{\partial E_v}{\partial \in}\cdot \in + \frac{\partial^2 E_v}{\partial \in^2}\cdot \in^2 + \cdots \tag{7.3.48}$$

şi, dacă ne limităm numai la termenii de ordinul întâi, atunci vom avea,

$$E_c(\in) = E_c(0) + U_c(\vec{r},t); \qquad E_v(\in) = E_v + U_v(\vec{r},t), \tag{7.3.49}$$

Mărimile $U_c(\vec{r},t)$ şi $U_v(\vec{r},t)$ reprezintă ***potențialele de deformație*** pentru banda de conducție şi respectiv, pentru banda de valență, care se pot scrie sub forma,

$$U_c(\vec{r},t) = \beta_c\cdot \in \quad \text{şi} \quad U_v = \beta_v\cdot \in, \tag{7.3.50}$$

unde $\beta_c = \frac{\partial E_c}{\partial \in}$ şi $\beta_v = \frac{\partial E_c}{\partial \in}$ poartă denumirea de ***constante al potențialelor de deformație***. Astfel, dacă ținem cont de relațiile (7.3.45) şi (7.3.49), operatorul energiei potențiale de perturbare a benzii de conducție se poate scrie sub forma,

$$\hat{W}(\vec{r},t) = \beta_c \in = \beta_c(\vec{K}\cdot\vec{u}_0)\exp\left\{-i\left[\omega t - (\vec{K}\cdot\vec{r})\right]\right\}. \tag{7.3.51}$$

În mod similar se poate deduce o expresie simplă pentru operatorul energiei potențiale de perturbare a benzii de valență. Remarcăm faptul că ambele metode sunt valabile numai în aproximația mediului continuu.

Din teoria generală a tranzițiilor cuantice se ştie că probabilitatea tranzițiilor în unitatea de timp a sistemului cuantic din starea caracterizată prin vectorul de undă al electronilor $\vec{k}$ şi umărul fononilor N_K cu vectorul de undă $\vec{K}$ în starea caracterizată prin vectorul de undă al electronilor $\vec{k}'$ şi numărul fononilor N'_K cu vectorul de undă $\vec{K}$, este dată de,

$$W(\vec{k},\vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar}\cdot\left|\left\langle \vec{k}', N'_K\middle|\hat{W}\middle|\vec{k}, N_K\right\rangle\right|^2 \delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k})]. \tag{7.3.52}$$

Calculele efectuate în [4,7] arată că elementul de matrice $\left\langle \vec{k}', N'_K\middle|\hat{W}\middle|\vec{k}, N_K\right\rangle$ este diferit de zero, adică tranzițiile $(\vec{k}, N_K) \to (\vec{k}', N'_K)$ sunt posibile, numai în două situații când:

- vectorul de undă şi energia electronului în starea finală au valorile,

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} \quad \text{şi} \quad E(\vec{k}') = E(\vec{k}) + \hbar\omega_k \ , \tag{7.3.53}$$

iar numărul de fononi este,

$$N'_K = N_K - 1. \tag{7.3.54}$$

Acest tip de tranziții pot fi interpretate ca tranziții cu absorbția unui fonon de către un electron. Expresia pentru probabilitatea tranzițiilor în acest caz are forma,

$$W^+(\vec{k},\vec{k}') = w(K)N_K\delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k}) - \hbar\omega_K], \tag{7.3.55}$$

unde,

$$w(K) = \frac{4\pi}{9N}\cdot\frac{C^2K^2}{M\omega_K} \ . \tag{7.3.56}$$

- vectorul de undă şi energia electronului în starea finală au valorile,

$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{K} \quad \text{şi} \quad E(\vec{k}') = E(\vec{k}) - \hbar\omega_K, \tag{7.3.57}$$

iar,

$$N'_K = N_K + 1 \ . \tag{7.3.58}$$

Aceste tranziții pot fi interpretate ca fiind tranziții în care un electron emite un fonon. Expresia matematică pentru probabilitatea de realizare a acestor tranziții în unitatea de timp are forma,

$$W^-(\vec{k}',\vec{k}) = w(K)(N_K + 1)\delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k}) + \hbar\omega_K]. \tag{7.3.59}$$

Funcțiile delta $\delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k}) \mp \hbar\omega_K]$ din (7.3.55) şi (7.3.59) asigură legea conservării energiei în procesele de absorbție sau de emisie ale fononilor de către electroni.

Dacă notăm cu τ^+ timpul de relaxare a electronilor în cazul tranzițiilor cu absorbție de fononi şi cu τ^- timpul de relaxare pentru tranzițiile cu emisie de fononi, atunci, ținând cont de faptul că aceste procese au loc simultan, timpul de relaxare va fi dat de,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^+} + \frac{1}{\tau^-}, \tag{7.3.60}$$

unde,

$$\frac{1}{\tau^+} = \frac{V}{4\pi^3}\int_{V_k} W^+(\vec{k},\vec{k}')(1 - \cos\theta)\, d\tau_{\vec{k}'}, \tag{7.3.61}$$

şi,

$$\frac{1}{\tau^-} = \frac{V}{4\pi^3}\int_{V_k} W^-(\vec{k},\vec{k}')(1-\cos\theta)\,d\tau_{\vec{k}'}, \tag{7.3.62}$$

iar V este volumul cristalului şi θ este unghiul dintre $\vec{k}$ şi $\vec{k}'$. Pentru a evalua integralele (7.3.61) şi (7.3.62) sunt necesare câteva elemente pregătitoare:

- Dacă frecvența ciclică a undelor acustice longitudinale este $\omega_K = v_0 K$, unde v_0 este viteza undelor longitudinale, atunci din legile de conservare (7.3.53) şi (7.3.57) rezultă,

$$\frac{\hbar^2(\vec{k}\pm\vec{K})}{2m_n^*} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_n^*} \pm \hbar v_0 K\ , \tag{7.3.63}$$

unde semnul "+" corespunde absorbției, iar semnul "-" corespunde emisiei unui fonon. Din (7.3.63) rezultă,

$$K = \mp 2k\cos\alpha \pm \frac{2m_n^* v_0}{\hbar}\ , \tag{7.3.64}$$

unde α este unghiul dintre $\vec{k}$ şi $\vec{K}$. În continuare vom evalua raportul dintre al doilea şi primul termen din partea dreaptă a relației (7.3.64). Astfel avem,

$$\frac{m_n^* v_0}{\hbar k} = \frac{m_n^* v_0}{p} \cong \frac{m_n^* v_0}{\sqrt{m_n^* k_0 T}} = \sqrt{\frac{T_c}{T}}\ , \tag{7.3.65}$$

unde cvasiimpulsul electronului $p = \hbar k$ este înlocuit cu valoarea medie termică la temperatura T, iar temperatura critică $T_c = \dfrac{m_n^* v_0^2}{k_0}$ (aici k_0 este constanta lui Boltzmann). Dacă $m_n^* \approx m_0 = 9{,}1\cdot 10^{-31}\text{Kg}$, $v_0 = 2\cdot 10^3 \text{m/s}$ şi $k_0 = 1{,}38\cdot 10^{-23}\text{J/K}$, atunci $T_c \approx 0{,}26\text{K}$. Prin urmare, pentru toate temperaturile $T >> T_c$ se poate neglija al doilea termen din (7.3.64) şi deci,

$$K = \mp 2k\cos\alpha\ . \tag{7.3.66}$$

Astfel, din legile de conservare rezultă că electronii absorb sau emit numai fononii care au vectorii de undă $K \approx k$. Din relația (7.3.66), rezultă că,

$$K_{min} = 0 \quad \text{şi} \quad K_{max} = 2k\,. \tag{7.3.67}$$

- Să notăm unghiul dintre $\vec{k}$ şi $\vec{K}$ cu α şi, ținând cont de (7.3.53), putem scrie,

$$\cos\alpha = \frac{(\vec{k}\cdot\vec{K})}{kK} = \frac{\vec{k}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})}{kK} = \frac{kk'\cos\theta - k^2}{kK} = -\frac{k}{K}\cdot(1-\cos\theta),$$

de unde rezultă,

$$(1-\cos\theta) = -\frac{K}{k}\cdot\cos\alpha. \tag{7.3.68}$$

- Funcțiile delta din (7.3.55) şi (7.3.59) se pot aproxima astfel,

$$\begin{aligned}\delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k}) \mp \hbar\omega_K] \cong \delta[E(\vec{k}')-E(\vec{k})] &= \frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot\delta(k'^2-k^2) = \\ = \frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot\delta(K^2 \pm 2kK\cos\alpha) &= \frac{2m_n^*}{2\hbar^2 kK}\delta\left(\frac{K}{2k} \pm \cos\alpha\right).\end{aligned} \tag{7.3.69}$$

Integrarea după $d\tau_{k'}$ din (7.3.61) şi (7.362) se poate înlocui prin integrarea după $d\tau_K$ deoarece,

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{K}.$$

- Unghiul θ din (7.3.68) variază între 0 şi π şi ținând cont de (7.3.68), rezultă că unghiul α variază între $\pi/2$ şi π.

Ținând cont de faptul că $d\tau_{k'} = d\tau_K = K^2\sin\alpha d\alpha d\varphi dK$ şi înlocuind (7.3.55), (7.3.63) şi (7.3.64) în (7.3.61), pentru timpul de relaxare al electronilor în cazul tranzițiilor cu absorbție de fononi obținem,

$$\frac{1}{\tau^+} = -\frac{V}{4\pi^3}\cdot\frac{m_n^*}{\hbar^2k^2}\int_{K_{min}}^{K_{max}}\int_{\pi/2}^{\pi}\int_{0}^{2\pi} w(K)N_K K^3\delta\left(\frac{K}{2k}+\cos\alpha\right)\cos\alpha\sin\alpha dK d\alpha d\varphi,$$

şi având în vedere că,

$$\int_{\pi/2}^{\pi}\delta\left(\frac{K}{2k}+\cos\alpha\right)\cos\alpha\sin\alpha d\alpha = -\int_{\pi/2}^{\pi}\delta\left(\frac{K}{2k}+\cos\alpha\right)\cos\alpha d\cos\alpha = \frac{K}{2k},$$

rezultă,

$$\frac{1}{\tau^+} = \frac{m_n^* V}{4\pi^2\hbar^2 k^3}\int_{K_{min}}^{K_{max}} w(K)N_K K^3 dK\,. \tag{7.3.70}$$

În mod similar, din (73.62), obținem,

$$\frac{1}{\tau^-} = \frac{m_n^* V}{4\pi^2\hbar^2 k^3}\int_{K_{min}}^{K_{max}} w(K)(N_K+1)K^3 dK\,. \tag{7.3.71}$$

Adunând (7.3.70) şi (7.3.71), pentru timpul de relaxare obținem expresia,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m_n^* V}{4\pi^2\hbar^2 k^3}\int_{K_{min}}^{K_{max}} w(K)(2N_K+1)k^3 dK\,. \tag{7.3.72}$$

Ştiind că la echilibru termodinamic numărul fononilor cu vectorul de undă K este dat de relația,

$$N_K = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar v_0 K}{k_0 T}\right)-1},$$

unde,

$$x = \frac{\hbar v_0 K}{k_0 T} \cong \frac{\hbar v_0 k}{k_0 T} \cong \frac{v_0\sqrt{m_n^* k_0 T}}{k_0 T} = \sqrt{\frac{T_c}{T}} << 1,$$

şi cum $e^x - 1 \cong 1 + x - 1 = x$, rezultă că,

$$2N_K + 1 \approx 2\cdot\frac{k_0 T}{\hbar v_0 K} + 1 \approx 2\cdot\frac{k_0 T}{\hbar v_0 K}\,. \tag{7.3.73}$$

Dacă introducem (7.3.56) şi (7.3.73) în (7.3.72) şi ținem cont de (7.3.67), atunci obținem,

$$\tau = \frac{9\pi}{8}\cdot\frac{NMv_0^2\hbar^3}{VC^2 m^* k_0 T}\cdot\frac{1}{k} = \frac{9\pi}{8\sqrt{2}}\cdot\frac{Mv_0^2\hbar^4}{\Omega_c C^2 m_n^{*3/2} k_0 T}\cdot E^{-1/2}\,. \tag{7.3.74}$$

unde $\Omega_c = V/N.$ În cazul împrăştierii purtătorilor de sarcină pe fononii acustici, drumul liber mediu nu depinde de energie şi este invers proporțional cu temperatura, adică,

$$\ell = v\tau = \tau\sqrt{\frac{2E}{m_n^*}} = \frac{9\pi}{8}\cdot\frac{Mv_0^2\hbar^4}{\Omega_0 C^2 m_n^{*2} k_0 T}\,. \tag{7.3.75}$$

B. ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE FONONII OPTICI.

Mecanismul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină pe fononii acustici este predominant în cristalele covalente şi la temperaturi ridicate. În cazul cristalelor care au o componentă ionică importantă a legăturilor chimice (de exemplu, InSb, GaAs, , etc.), electronii interacționează puternic cu momentele electrice dipolare care apar când ionii de sarcini diferite se deplasează în sensuri opuse față de poziția de echilibru.

Atomii din celula elementară oscilează în opoziție de fază în aşa fel încât centrul lor de greutate rămâne nemişcat. Astfel, oscilațiile în opoziție de fază vor da naştere unor dipoli electrici care pot interacționa cu purtătorii de sarcină. Acest fenomen poate fi asimilat cu împrăştierea purtătorilor de sarcină pe fononii optici. Pentru descrierea fenomenului de împrăştiere pe fononii optici se utilizează noțiunea de potențial de polarizare, care are o formă similară cu potențialul de deformare. Separarea succesivă a ionilor din celulele elementare ale cristalului determină apariția şi propagarea în cristal a unei unde electrice plane. Interacțiunea electronilor cu astfel de unde electrice de polarizare determină în ultimă instanță fenomenul de împrăştiere pe fononii optici.

În vederea determinării timpului de relaxare a purtătorilor de sarcină pe fononii optici, pentru simplitate, vom considera un cristal cu simetrie cubică, de tipul CsCl sau NaCl. Dacă a este distanța dintre ionii de semne opuse cei mai apropiați, atunci celula elementară are volumul $\Omega_c = 2a^3$ şi conține doi ioni. Mai întâi se defineşte vectorul de polarizare $P(\vec{r})$ şi apoi cu ajutorul ecuației Poisson se poate determina potențialul de polarizare $\Phi(\vec{r})$.

Probabilitatea de tranziție a electronului din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k}'$, conform relației (7.3.52), se poate evalua numai dacă se calculează mai întâi elementul matriceal al tranziției $\left\langle \vec{k}', N_K' \middle| \hat{W} \middle| \vec{k}, N_K \right\rangle$, unde acum operatorul energiei potențiale de perturbare este $\hat{W} = -e\Phi$. Calculele arată că elementul matriceal al tranziției $\vec{k} \to \vec{k}'$ este diferit de zero numai dacă sunt satisfăcute legile de conservare ale energiei şi cvasiimpulsului, similare cu (7.3.53) şi (7.3.57), adică,

$$E'(\vec{k}') = E(\vec{k}) \pm \hbar\omega_K ; \quad \vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{K} \quad . \tag{7.3.76}$$

unde $\hbar\omega_K$ este energia fononului optic cu vectorul de undă $\vec{K}$. Dependența lui ω_K de vectorul de undă $\vec{K}$ este descrisă de o relație de forma (4.2.5) şi cum pe noi ne interesează numai valorile mici ale vectorilor de undă (aproximația mediului continuu, când $\lambda >> a$), rezultă că putem considera că,

$$\omega_K = \omega_0 \ . \tag{7.3.77}$$

unde ω_0 este frecvența limită a ramurii optice longitudinale a fononilor optici. Dacă notăm cu α unghiul dintre $\vec{k}$ şi $\vec{K}$, atunci din (7.3.76) rezultă,

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m_n^*} \pm \frac{2Kk\cos\alpha}{2m_n^*} \mp \hbar\omega_0 = 0 \ . \tag{7.3.78}$$

Făcând notația,

$$\hbar\omega_0 = \frac{\hbar^2\eta^2}{2m_n^*} ,$$

atunci soluțiile ecuației (7.3.78) se pot scrie sub forma,

$$\begin{aligned} K_1 &= -k\cos\alpha \pm \sqrt{k^2\cos^2\alpha + \eta^2} \ ; \\ K_2 &= +k\cos\alpha \pm \sqrt{k^2\cos^2\alpha - \eta^2} \ , \end{aligned} \tag{7.3.79}$$

unde K_1 şi K_2 corespund absorbției şi respectiv, emisiei de fononi optici. Mai departe, pentru a evalua valoarea maxima şi minimă a lui K este necesar să analizăm separat cazul temperaturilor înalte şi respectiv, coborâte.

- La temperaturi înalte, când $k_0T >> \hbar\omega_0$ (sau $k >> \eta$), neglijând mărimea η^2 de sub radicalul din (7.3.79), obținem,

$$K_{min} = 0 \quad \text{şi} \quad K_{max} = 2k , \tag{7.3.79}$$

atât în cazul emisiei cât şi în cazul absorbției de fononi.

Probabilitatea tranziției electronului din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k}'$, în cazul absorbției, respectiv în cazul emisiei de fononi optici, este dată de,

$$\begin{aligned} W^+(\vec{k},\vec{k}') &= w(K)N_K\delta[E'(\vec{k}+\vec{K}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega_K] \ ; \\ W^-(\vec{k},\vec{k}') &= w(K)(N_K + 1)\delta[E'(\vec{k}-\vec{K}) - E(\vec{k}) + \hbar\omega_K] \ . \end{aligned} \tag{7.3.80}$$

unde,

$$w(K) = \frac{(2\pi)^3(\gamma Ze^2)^2}{NMa^6\omega_K K^2} , \tag{7.3.81}$$

iar,

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} ,$$

este masa redusă a ionilor din celula elementară care au masele M_1 şi M_2. Mărimea γ din (7.3.81) este un factor de polarizare a ionilor.

Cum energia fononului, $\hbar\omega_0$, este mult mai mică decât energia termică a electronilor, k_0T, se poate considera că împrăştierea pe fononii optici este elastică. În acest caz timpul de

relaxare se poate evalua cu ajutorul relației (7.3.72), unde,

$$2N_K + 1 \approx 2 \cdot \frac{k_0 T}{\hbar\omega_0} + 1 \approx 2 \cdot \frac{k_0 T}{\hbar\omega_0} ,$$

iar $w(K)$ este dat de (7.3.81). După efectuarea integrării cu limitele (7.3.81) se obține,

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \cdot \frac{Ma^3 (\hbar\omega_0)^2}{(\gamma Ze^2)^2 m_n^{*1/2} k_0 T} \cdot E^{1/2} . \qquad (7.3.82)$$

Pentru drumul liber mediu al purtătorilor de sarcină rezultă,

$$\ell = \tau v = \tau \sqrt{\frac{2E}{m_n^*}} = \frac{a}{4\pi} \cdot \frac{M}{m_n^*} \cdot \left(\frac{\hbar\omega_0}{\gamma Ze^2 / a} \right)^2 \cdot \frac{E}{k_0 T} . \qquad (7.3.82a)$$

Cum,

$$\frac{M}{m_n^*} >> 1 ; \quad \frac{\hbar\omega_0}{(\gamma Ze^2 / a)} << 1; \quad \frac{E}{k_0 T} \approx 1 ,$$

rezultă că raportul (ℓ / a) poate fi mai mare sau mai mic decât unitatea. În al doilea caz ideile dezvoltate mai sus nu sunt valabile.

- Cazul temperaturilor coborâte, când $k_0 T << \hbar\omega_0$ (sau $k << \eta$). În acest caz au loc practic numai procesele de împrăştiere cu absorbție de fononi pentru care, din (7.3.79), rezultă,

$$\begin{aligned} K_{min} &= \sqrt{k^2 + \eta^2} - k \quad (\alpha = 0), \\ K_{max} &= \sqrt{k^2 + \eta^2} + k \quad (\alpha = \pi). \end{aligned} \qquad (7.3.83)$$

Dacă în (7.3.83) am neglija pe k în raport cu η, conform inegalității $k << \eta$, atunci intervalul de variație a vectorului de undă K s-ar reduce la zero, iar $\tau \to \infty$. În aceste condiții timpul de relaxare nu se mai poate evalua cu ajutorul relației (7.3.72). Calitativ acest lucru se poate explica prin faptul că la temperaturi coborâte, când $k_0 T << \hbar\omega_0$, predomină, în principal, procesele de împrăştiere ale purtătorilor de sarcină cu absorbție de fononi optici. Electronul care a absorbit un fonon aproape instantaneu emite un fonon deoarece raportul dintre probabilitatea de emisie şi probabilitatea de absorbție este mult mai mare decât unitatea, adică,

$$\frac{N_K + 1}{N_K} \approx \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_0 T} \right) >> 1 .$$

În urma unei astfel de absorbții, care este însoțită de o emisie instantanee a fononului, energia electronului se modifică foarte puțin în timp ce vectorul de undă se poate modifica considerabil. Din aceste motive noi putem considera că interacțiunea electronului cu oscilațiile optice ale rețelei cristaline este elastică şi deci putem evalua timpul de relaxare cu ajutorul relației (7.3.61). După o serie de calcule, similare cu cele care au dus la formula (7.3.70), obținem,

$$\frac{1}{\tau}=\frac{V}{4\pi^2}\cdot\frac{m_n^*}{\hbar^2k^3}\cdot\int_{K_{min}}^{K_{max}}w(K)N_K\cdot\frac{K_2-\eta^2}{K}\cdot K^2dK\ . \qquad (7.3.84)$$

Dacă în această expresie introducem (7.3.81), (7.3.83) şi ținem cont de faptul că,

$$N_K=\frac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_0}{k_0T}\right)-1}\approx\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}\right), \qquad (7.3.85)$$

atunci obținem,

$$\frac{1}{\tau}=\frac{V}{4\pi^2}\cdot\frac{m_n^*}{\hbar^2k^3}\cdot\frac{(2\pi)^3(\gamma Ze^2)^2}{NMa^6\omega_0}\cdot\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}\right)\cdot\left\{2k\sqrt{k^2+\eta^2}-\eta^2\lg\frac{\sqrt{k^2+\eta^2}+k}{\sqrt{k^2+\eta^2}-k}\right\}.$$

Dacă în paranteza acoladă dăm factor pe η^2 şi descompunem expresia rămasă în serie după $x=k/\eta$, atunci ne putem convinge că expresia care se obține este de ordinul lui,

$$\frac{4}{3}\cdot\frac{k^3}{\eta}\ .$$

Având în vedere că $\Omega_c=V/N=2a^3$, pentru timpul de relaxare rezultă expresia,

$$\tau=\frac{3\sqrt{2}}{8\pi}\cdot\frac{Ma^3(\hbar\omega_0)^{3/2}}{(\gamma Ze^2)^2m_n^{*1/2}}\cdot\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}\right), \qquad (7.3.86)$$

de unde se observă că timpul de relaxare depinde exponențial de temperatură şi nu depinde de energia purtătorilor de sarcină. Drumul liber mediu al electronilor în acest caz va fi,

$$\ell=\tau v=\tau\sqrt{\frac{2E}{m_n^*}}=\frac{3a}{4\pi}\cdot\left(\frac{M}{m_n^*}\right)\cdot\left(\frac{\hbar\omega_0}{\gamma Ze^2/a}\right)^2\cdot\left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right)^{1/2}\cdot\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}\right). \qquad (7.3.87)$$

La temperaturi suficient de coborâte, din cauza factorului $\exp(\hbar\omega_0/k_0T)$, vom avea $\ell>>a$, ceea ce justifică corectitudinea expresiei (7.3.86) pentru timpul de relaxare.

7.3.3.ÎMPRĂŞTIEREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ PE ATOMII IMPURITĂȚILOR NEUTRE.

Încă de la început remarcăm faptul că împrăştierea purtătorilor de sarcină pe atomii impurităților neutre este un fenomen mult mai complex decât împrăştierea pe impuritățile ionizate. Acest lucru este cauzat de mai multe particularități specifice acestui fenomen. ***În primul rând*** datorită indiscernabilității dintre electronul împrăştiat şi electronii atonului țintă poate avea loc un efect de schimb. ***În al doilea rând***, centrul de împrăştiere, analizat chiar în cadrul modelului hidrogenoid, poate avea stări de excitare şi din aceste motive actul de împrăştiere poate fi inelastic. ***În al treilea rând***, particula împrăştiată, datorită câmpului electric propriu, poate determina o polarizare a centrului neutru de împrăştiere iar momentul electric dipolar indus va crea un câmp electric care va acționa asupra purtătorilor de sarcină liberi.

Să analizăm mai întâi cazul când purtătorul de sarcină interacționează cu un centru de împrăştiere neutru. Astfel, în absența interacțiunii coulombiene, aşa cum se poate observa din (7.3.36) când $L_D^{-1} \to \infty$, putem presupune că în formula (7.3.39) avem $\eta^2 << L_D^{-2}$ şi atunci, pentru secțiunea diferențială a centrului de împrăştiere neutru, rezultă,

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2 L_D^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \right)^2 , \tag{7.3.88}$$

iar secțiunea efectivă de transport va fi,

$$\sigma_c = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2 L_D^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \right)^2 . \tag{7.3.89}$$

De aici rezultă că împrăştierea purtătorilor de sarcină pe impuritățile neutre este izotropă iar σ şi σ_c nu depind de energia particulelor împrăştiate. Dacă se utilizează relația (7.3.89), atunci pentru timpul de relaxare în cazul împrăştierii purtătorilor de sarcină pe impuritățile neutre cu concentrația N_N se obține,

$$\tau = \frac{1}{N_N v_0 \sigma_c} = \left(\frac{\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{Ze^2 L_D^2} \right)^2 \cdot \frac{\pi}{\sqrt{2}\, m_n^{*3/2}} \cdot \frac{1}{N_N} \cdot E^{-1/2} . \tag{7.3.90}$$

Această relație rămâne adevărată atâta timp cât impuritățile neutre pot fi descrise cu ajutorul unui potențial ecranat de forma (7.3.30), iar particulele împrăştiate nu exercită nici-o acțiune asupra câmpului creat de centrii de împrăştiere.

În realitate aceste condiții nu se pot realiza deoarece purtătorii de sarcină liberi polarizează atomii neutri ai impurităților făcând posibilă apariția unor momente electrice dipolare induse. La rândul lor aceste momente dipolare vor crea un câmp electric care va acționa asupra celorlalți purtători de sarcină liberi. Formulele care descriu energia potențială a unui purtător de sarcină care se afla în câmpul creat de un dipol rămân valabile atâta timp cât distanța dintre un centru de împrăştiere şi

purtătorul de sarcină este mai mare decât L_D. Calculele numerice efectuate de Erginsoy[1], care a luat în considerare atât efectul de schimb cât şi polarizarea indusă de purtătorii de sarcină în mişcare, au arătat că în cazul electronilor a căror energie nu depăşeşte 25% din energia de ionizare a impurităților neutre, atunci pentru secțiunea efectivă de transport se obține relația,

$$\sigma_c = \frac{20a}{k}, \tag{7.3.91}$$

unde $k = m_n^* v_0 / \hbar$ este valoarea absolută a vectorului de undă asociat electronului, iar a este o mărime echivalentă cu raza Bohr a electronului din atomul de hidrogen aflat intr-un mediu cu constanta dielectrică ε. Aşa cum rezultă din (5.13.13) avem,

$$a = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_n^*} = a_B\,\varepsilon\left(\frac{m_0}{m_n^*}\right), \tag{7.3.92}$$

unde $a_B = (\varepsilon_0 h^2 / \pi e^2 m_0) = 0{,}529\text{Å}$ este raza Bohr. Dacă introducem (7.3.92) în (7.3.91), atunci,

$$\sigma_c = \frac{20 a_B \varepsilon \hbar}{\sqrt{2m_n^* E}} \cdot \left(\frac{m_0}{m_n^*}\right), \tag{7.3.93}$$

iar pentru timpul de relaxare rezultă,

$$\tau = \frac{1}{N_N v_0 \sigma_c} = \frac{m_n^*}{20 a_B \varepsilon \hbar N_N}\ . \tag{7.3.94}$$

Din această relație rezultă că timpul de relaxare în cazul împrăştierii pe impuritățile neutre nu depinde de energia purtătorilor de sarcină şi este invers proporțional cu concentrația acestora. Aşa cum vom vedea în continuare, de aici rezultă că şi mobilitatea purtătorilor de sarcină nu depinde de temperatură (evident, dacă N_N nu depinde de temperatură).

7.4. SOLUȚIA ECUAȚIEI CINETICE ÎN CAZUL SUPRAFEȚELOR IZOENERGETICE SFERICE.

Să considerăm mai întâi cazul unui semiconductor nedegenerat pentru care suprafețele izoenergetice ale electronilor din banda de conducție au forma,

$$E_n(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_n^*} = E_c + E, \tag{7.4.1}$$

[1] Erginsoy C., Phys. Rev., **79**, p. 1013, 1950.

iar viteza electronilor va fi,

$$\vec{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} E_n = \frac{\hbar}{m_n^*} \cdot \vec{k} .$$

Funcția de distribuție la neechilibru o vom lua sub forma,

$$f(\vec{k}) = f_0(E) + f_1(\vec{k}), \tag{7.4.2}$$

unde,

$$f_0(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - F}{k_0 T} \right) \right]^{-1} , \tag{7.4.2a}$$

este funcția de distribuție la echilibru termodinamic, iar corecția la funcția de distribuție de neechilibru o vom scrie sub forma,

$$f_1(\vec{k}) = -\vec{\chi}(E) \cdot \vec{k} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} , \tag{7.4.2b}$$

urmând ca funcția $\vec{\chi}(E)$ să fie apoi determinată în diferite situații concrete. În cazul general, când cristalul se află în prezența unui câmp electric $\vec{E}$ şi a unui câmp magnetic $\vec{B}$, forța care acționează asupra electronilor din cristal se poate scrie sub forma,

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) .$$

În aceste condiții, ecuația cinetică staționară (7.2.13), se poate scrie sub forma,

$$\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f - \frac{e}{\hbar} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}} f = -\frac{f_1(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} . \tag{7.4.3}$$

Pentru a evalua membrul stâng din ecuația (7.4.3), până la o precizie de ordinul întâi în $f_1(k)$, este suficient să consideram $f = f_0$ (cu excepția termenilor care conțin câmpul magnetic) deoarece termenii astfel determinați sunt de ordinul lui f_1. Dacă notăm,

$$Z = \frac{E - F}{k_0 T} ,$$

atunci din (7.4.2a) rezultă,

$$\nabla_{\vec{r}} f \approx \nabla_{\vec{r}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial Z} \cdot \nabla_{\vec{r}} Z = -\frac{\exp(Z)}{[1 + \exp(Z)]^2} \cdot \nabla_{\vec{r}} Z ,$$

dar,

$$\nabla_{\vec{r}} Z = \nabla_{\vec{r}}\left(\frac{E-F}{k_0 T}\right) = -\frac{E-F}{k_0 T^2}\cdot\nabla_{\vec{r}} T - \frac{1}{k_0 T}\cdot\nabla_{\vec{r}} F,$$

şi deci,

$$\nabla_{\vec{r}} f \approx \nabla_{\vec{r}} f_0 = -\frac{1}{k_0 T}\frac{\partial f_0}{\partial Z}\cdot\left(\nabla_{\vec{r}} F + \frac{E-F}{T}\cdot\nabla_{\vec{r}} T\right) =$$

$$= \frac{1}{k_o T}\cdot\frac{\exp(Z)}{[1+\exp(Z)]^2}\cdot\left(\nabla_{\vec{r}} F + \frac{E-F}{T}\cdot\nabla_{\vec{r}} T\right).$$

Pe de altă parte,

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{1}{k_0 T}\cdot\frac{\exp\left(\frac{E-F}{k_0 T}\right)}{\left(1+\exp\frac{E-F}{k_0 T}\right)^2} = -\frac{1}{k_0 T}\cdot\frac{\exp(Z)}{[1+\exp(Z)]^2},$$

şi deci,

$$\nabla_{\vec{r}} f \approx \nabla_{\vec{r}} f_0 = -\frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot\left\{\frac{E-F}{T}\cdot\nabla_{\vec{r}} T + \nabla_{\vec{r}} F\right\}. \qquad (7.4.4)$$

În deducerea acestei relații s-a ținut cont de faptul că de coordonatele spațiale depind numai nivelul Fermi F şi temperatura T. Din relația (7.4.2a) rezultă imediat,

$$\nabla_{\vec{k}} f \approx \nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot\hbar\vec{v}. \qquad (7.4.5)$$

În aceste condiții termenul cu câmpul magnetic din ecuația cinetică staționară (7.4.3) se anulează deoarece,

$$e(\vec{v}\times\vec{B})\cdot\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot\hbar\vec{v}\right) = \hbar\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot\vec{v}\cdot(\vec{v}\times\vec{B}) = 0.$$

Din aceste motive, pentru termenul din (7.4.3), care conține câmpul magnetic, trebuie să calculăm $\nabla_{\vec{k}} f$ în aproximația de ordinul doi după f_1, adică,

$$\nabla_k f_1 = -\nabla_{\vec{k}}\left\{\vec{\chi}\cdot\vec{k}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E}\right\} = -\vec{\chi}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E} - \nabla_{\vec{k}}\left\{\vec{\chi}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E}\right\}\cdot\vec{k} =$$

$$= -\vec{\chi}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E} - \left[\hbar\vec{k}\cdot\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot\vec{\chi}\right)\right]\cdot\vec{v}\,.$$

Astfel, ținând cont de relația vectorială $(\vec{a}\times\vec{b})\cdot\vec{c} = (\vec{b}\times\vec{c})\cdot\vec{a}$, termenul din relația (7.4.3), care conține câmpul magnetic, se poate scrie sub forma,

$$\frac{e}{\hbar}\cdot(\vec{v}\times\vec{B})\cdot\nabla_{\vec{k}} f \approx -\frac{e}{\hbar}\cdot(\vec{v}\times\vec{B})\cdot\vec{\chi}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{e}{\hbar}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot(\vec{B}\times\vec{\chi})\cdot\vec{v}\,. \qquad (7.4.6)$$

Introducând relațiile (7.4.2a), (7.4.4) şi (7.4.6) în ecuația cinetică (7.4.3) rezultă,

$$-\vec{v}\cdot\left[\frac{E-F}{T}\cdot\nabla_{\vec{r}}T + \nabla_{\vec{r}}F - e\vec{E} - \frac{e}{\hbar}\cdot(\vec{B}\times\vec{\chi})\right]\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E} = \vec{\chi}\cdot\vec{v}\cdot\frac{m_n^*}{\hbar}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot\frac{1}{\tau(\vec{k})}\,.$$

Dacă notăm potențialul electrostatic cu φ, atunci $\vec{E} = -\nabla_{\vec{r}}\varphi$, iar ultima relație se poate scrie sub forma,

$$\vec{\chi} = -\frac{\hbar\tau}{m_n^*}\cdot\left\{\frac{E-F}{T}\cdot\nabla_{\vec{r}}T + \nabla_{\vec{r}}(F - e\varphi) - \frac{e}{\hbar}\cdot(\vec{B}\times\vec{\chi})\right\}.$$

Această expresie a fost dedusă pentru electroni şi adăugând indicii n la mărimile caracteristice se obține,

$$\vec{\chi}_n = -\frac{\hbar\tau_n}{m_n^*}\cdot\left[\frac{E_n - F_n}{T}\cdot\nabla_{\vec{r}}T + \nabla_{\vec{r}}(F_n - e\varphi) - \frac{e}{\hbar}\cdot(\vec{B}\times\vec{\chi}_n)\right]. \qquad (7.4.8)$$

În cazul golurilor, în mod similar, se obține,

$$\vec{\chi}_p = -\frac{\hbar\tau_p}{m_p^*}\cdot\left[\frac{F_p - E_p}{T}\cdot\nabla_{\vec{r}}T + \nabla_{\vec{r}}(e\varphi - F_p) + \frac{e}{\hbar}\cdot(\vec{B}\times\vec{\chi}_p)\right], \qquad (7.4.9)$$

unde E_p este energia golurilor,

$$E_p = E_v - \frac{\hbar^2\vec{k}'^2}{2m_p^*}\,.$$

Ecuațiile (7.4.8) şi (7.4.9) au forma generală,

$$\vec{x} = \vec{a} + (\vec{b}\times\vec{x})\cdot \qquad (7.4.10)$$

Dacă în membrul drept al ecuației (7.4.10) introducem $\vec{x} = \vec{a} + (\vec{b}\times\vec{x})$, obținem,

$$\vec{x} = \vec{a} + (\vec{b} \times \vec{a}) + \vec{b} \times (\vec{b} \times \vec{x}) , \tag{7.4.11}$$

dar cum,

$$\vec{b} \times (\vec{b} \times \vec{x}) = \vec{b} \cdot (\vec{b} \cdot \vec{x}) - \vec{x} \cdot (\vec{b} \cdot \vec{b}) \quad \text{şi} \quad \vec{b} \cdot \vec{x} = \vec{b} \cdot \vec{a}$$

din (7.4.11) rezultă imediat,

$$\vec{x} = \frac{\vec{a} + (\vec{b} \times \vec{a}) + (\vec{a} \cdot \vec{b}) \cdot \vec{b}}{1 + \vec{b}^2} \cdot \tag{7.4.12}$$

Dacă pentru electroni se fac notațiile,

$$\vec{a}_n = -\frac{\hbar \tau_n}{m_n^*} \cdot \left\{ \frac{E_n - F_n}{T} \nabla_{\vec{r}} T + \nabla_{\vec{r}} (F_n - e\varphi) \right\}; \qquad \vec{b}_n = \frac{e\tau_n}{m_n^*} \vec{B}, \tag{7.4.13}$$

iar pentru goluri notațiile,

$$\vec{a}_p = -\frac{\hbar \tau_p}{m_p^*} \cdot \left\{ \frac{F_p - E_p}{T} \nabla_{\vec{r}} T + \nabla_{\vec{r}} (e\varphi - F_p) \right\}; \qquad \vec{b}_p = -\frac{e\tau_p}{m_p^*} \vec{B}, \tag{7.4.14}$$

atunci soluțiile ecuațiilor (7.4.8) şi (7.4.9) se pot scrie sub forma,

$$\vec{\chi}_n = \frac{\vec{a}_n + (\vec{b}_n \times \vec{a}_n) + (\vec{a}_n \cdot \vec{b}_n) \cdot \vec{b}_n}{1 + \vec{b}_n^{\,2}} ; \tag{7.4.15}$$

$$\vec{\chi}_p = \frac{\vec{a}_p + (\vec{b}_p \times \vec{a}_p) + (\vec{a}_p \cdot \vec{b}_p) \cdot \vec{b}_p}{1 + \vec{b}_p^{\,2}} . \tag{7.4.16}$$

În continuare vom particulariza aceste relații pentru a pune în evidență diferite fenomene de transport care pot avea loc sub acțiunea câmpurilor electrice, magnetice şi termice, care pot acționa asupra purtătorilor de sarcină.

7.5. CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ A SEMICONDUCTORILOR.

În continuare vom calcula conductivitatea electrică a semiconductorilor omogeni, nedegenerați şi cu suprafețele izoenergetice sferice. În elementul de volum $d\tau_{\vec{k}}$ din spațiul vectorilor

de undă a unui cristal cu volumul egal cu unitatea numărul electronilor este egal cu,

$$dn = f_n(\vec{k}) \cdot \frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3} \,. \tag{7.5.1}$$

Aceşti electroni se vor mişca cu viteza $\vec{v}_n$ sub acțiunea câmpului electric $\vec{E}$, dând naştere densității de curent,

$$d\vec{j}_n = -ef_n(\vec{k}) \cdot \frac{d\tau_{\vec{k}}}{4\pi^3} \cdot \vec{v}_n \,. \tag{7.5.2}$$

Cum în semiconductori există două tipuri de purtători de sarcină rezultă că densitatea totală de curent va fi,

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\Omega_B} \vec{v}_n \cdot f_n(\vec{k}) d\tau_{\vec{k}} + \frac{e}{4\pi^3} \int_{\Omega_B} \vec{v}_p f_p(\vec{k}') d\tau_{\vec{k}'} \,, \tag{7.5.3}$$

unde $\vec{v}_n$, $f_n(\vec{k})$ şi $\vec{v}_p$, $f_p(\vec{k}')$ sunt viteza şi funcția de distribuție pentru electroni, respectiv pentru goluri. Daca în (7.5.3) se introduc funcțiile de distribuție la echilibru termodinamic ($f_n = f_0$ şi $f_p = f_0'$), atunci $\vec{j} = 0$. De aici rezultă că, la echilibru termodinamic, prin probă nu va trece un curent electric. Dacă ținem însă cont de faptul că funcțiile de distribuție pentru electroni şi goluri la neechilibru au forma $f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + f_1(k)$, atunci în loc de expresia (7.5.3), vom avea,

$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\Omega_B} \vec{v}_n \cdot f_1^n(\vec{k}) d\tau_{\vec{k}} + \frac{e}{4\pi^3} \int_{\Omega_B} \vec{v}_p f_1^p(\vec{k}') d\tau_{\vec{k}'} \tag{7.5.4}$$

unde indicii n şi p se referă la electroni şi respectiv goluri. În cazul unor probe omogene şi în absența câmpului magnetic şi a gradientului de temperatură din (7.4.2) , (7.4.15) şi (7.4.16), pentru abaterile funcțiilor de distribuție de la echilibru se obține,

$$f_1^n = \frac{e\hbar}{m_n^*} \cdot \frac{\partial f_0^n}{\partial E_n} \cdot \tau_n \cdot (\vec{k} \cdot \vec{E}) \,; \quad f_1^p = -\frac{e\hbar}{m_p^*} \cdot \frac{\partial f_0^p}{\partial E_p} \cdot \tau_p \cdot (\vec{k}' \cdot \vec{E}) \,. \tag{7.5.5}$$

Dacă introducem (7.5.5) în (7.5.4) atunci, numai pentru densitatea curentului de electroni, vom avea,

$$\vec{j}_n = -\frac{e^2\hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}} \int_{\Omega_B} \frac{\partial f_0^n}{\partial E_n} \cdot \tau_n(\vec{k}) \cdot \vec{k} \cdot (\vec{k} \cdot \vec{E}) d\tau_{\vec{k}} \,, \tag{7.5.6}$$

unde am ținut cont că $\vec{v}_n = \hbar\vec{k}/m_n^*$. În cazul unui semiconductor nedegenerat, concentrația

electronilor este dată de relația,

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F_n}{k_0 T}\right), \tag{7.5.7}$$

şi ținând cont de faptul că funcția de distribuție la echilibru termodinamic este ,

$$\begin{aligned} f_0^n &= \exp\left(-\frac{E_n - F_n}{k_0 T}\right) = \exp\left(-\frac{E_c + E - F_n}{k_0 T}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{E_c - F_n}{k_0 T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_o T}\right) = \frac{n_0}{N_c} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right), \end{aligned} \tag{7.5.8}$$

putem scrie,

$$\frac{\partial f_0^n}{\partial E_n} = -\frac{n_0}{k_0 T N_c} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right). \tag{7.5.9}$$

Din (7.5.9) şi din (7.5.6) obținem,

$$\vec{j}_n = \frac{e^2 \hbar^2 n_0}{4\pi^3 m_n^{*2} k_0 T N_c} \cdot \int_{\Omega_B} \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right) \cdot \tau_n(\vec{k}) \cdot \vec{k} \cdot (\vec{k} \cdot \vec{E}) d\tau_{\vec{k}}. \tag{7.5.10}$$

Dacă în spațiul vectorilor de undă alegem un sistem de axe sferice, cu axa polară k_z orientată pe direcția câmpului electric $\vec{E}$, aşa cum se arată în figura 7.6, putem scrie,

$$\vec{k} \cdot (\vec{k} \cdot \vec{E}) = kE\cos\theta(k\sin\theta\cos\varphi \cdot \hat{x} + k\sin\theta\sin\varphi \cdot \hat{y} + k\cos\theta \cdot \hat{z}), \tag{7.5.11}$$

unde $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ sunt versorii axelor k_x, k_y şi k_z . Elementul de volum din spațiul vectorilor de undă va fi $d\tau_k = k^2 \sin\theta dk d\theta d\varphi$, iar integrala (7.5.10), după ce introducem (7.5.11), se poate scrie sub forma,

$$\begin{aligned} \vec{j}_n &= \frac{e^2 \hbar n_0}{4\pi^3 m_n^* k T N_c} \cdot \int_{\Omega_B} \tau_n(\vec{k}) \cdot k^4 \cdot E \cdot \cos\theta \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \\ &\times (\sin\theta\cos\theta \cdot \hat{x} + + \sin\theta\sin\varphi \cdot \hat{y} + \cos\theta \cdot \hat{z}) \cdot \sin\theta dk d\theta d\varphi. \end{aligned} \tag{5.7.12}$$

Ținând cont de relațiile,

$$\int_0^{2\pi} \cos\varphi d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^2\theta d\theta = 0 ; \int_0^{2\pi} \sin\varphi d\varphi \int_o^{\pi} \cos\theta \sin^2\theta d\theta = 0 ;$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{4\pi}{3},$$

expresia (7.5.12) se poate simplifica astfel,

$$\vec{j}_n = \frac{e^2 \hbar n_0}{4\pi^3 m_n^* k_0 T N_c} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \vec{E} \cdot \int_0^\infty \tau_n(\vec{k}) \cdot k^4 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right) dk . \qquad (7.5.13)$$

Din calculele efectuate mai sus rezultă că, în general, avem următoarea relație utilă,

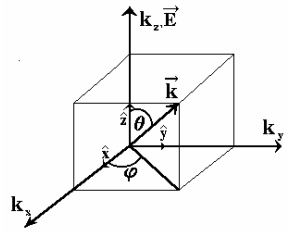


Fig.7.7. Sistemul de axe pentru deducerea relației (7.5.13).

$$\int_{\Omega_B} F(\vec{k}) \cdot \vec{k} \cdot (\vec{k} \cdot \vec{a})\, d\tau_{\vec{k}} = \frac{4\pi}{3} \cdot \vec{a} \cdot \int_0^\infty F(k) k^4 dk . \qquad (7.5.14)$$

unde F(k) este o funcție oarecare de vectorul de undă k, iar $\vec{a}$ este un vector arbitrar. Dacă facem notația,

$$\varepsilon = \frac{E_n - E_c}{k_0 T} = \frac{E}{k_0 T} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_n^*} \cdot \frac{1}{k_0 T} , \qquad (7.5.15)$$

atunci,

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 m_n^* k_0 T} \cdot \sqrt{\varepsilon} ,$$

iar,

$$k^4 dk = \frac{(2 m_n^* k_0 T)^{5/2}}{2\hbar^5} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon ,$$

şi ținând cont că,

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* k_0 T}{h^2}\right)^{3/2} ,$$

expresia densității curentului de electroni (7.5.13) se poate scrie sub forma,

$$\vec{j}_n = \frac{e^2 n_0 \vec{E}}{m_n^*} \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n(\varepsilon) \exp(-\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon . \tag{7.5.17}$$

Dacă se introduce notația,

$$< \tau_n(\varepsilon) >= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n(\varepsilon) \exp(-\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon , \tag{7.5.18}$$

atunci rezultă,

$$\vec{j}_n = en_0 \cdot \frac{e < \tau_n >}{m_n^*} \cdot \vec{E} , \tag{7.5.19}$$

sau,

$$\vec{j}_n = en_0 \mu_n \vec{E} , \tag{7.5.21}$$

unde,

$$\mu_n = \frac{e < \tau_n >}{m_n^*} , \tag{7.5.22}$$

este ***mobilitatea electronilor*** iar,

$$\sigma_n = en_0 \mu_n , \tag{7.5.23}$$

este ***conductivitatea electronică*** la echilibru termodinamic, cauzată de deplasarea electronilor sub acțiunea câmpului electric extern slab. În mod similar, pentru componenta de goluri a densității curentului se obține,

$$\vec{j}_p = \frac{e^2 p_0 < \tau_p >}{m_p^*} \cdot \vec{E} = ep_0 \cdot \frac{e < \tau_p >}{m_p^*} \cdot \vec{E} = \sigma_p \vec{E} , \tag{7.5.24}$$

unde ***timpul de relaxare pentru goluri*** este,

$$< \tau_p(\varepsilon) >= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_p(\varepsilon) \exp(-\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon , \tag{7.5.25}$$

iar ***mobilitatea golurilor*** este,

$$\mu_p = \frac{e < \tau_p >}{m_p^*} . \tag{7.5.26}$$

Conductivitatea electrică cauzata de goluri va fi,

$$\sigma_p = ep_0\mu_p . \tag{7.5.27}$$

Prin urmare, densitatea totală de curent într-un semiconductor cu două tipuri de purtători de sarcină este dată de relația,

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p = (\sigma_n + \sigma_p)\cdot\vec{E} = \sigma\vec{E} , \tag{7.5.28}$$

unde ***conductivitatea electrică totală*** va fi,

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p) . \tag{7.5.29}$$

Aşa cum rezultă din cele arătate mai sus, ecuația cinetică Boltzmann permite nu numai regăsirea legii lui Ohm ci şi explicitarea mecanismului microscopic prin care se realizează fenomenul de conducție electrică. Atât conductivitatea cât şi mobilitatea purtătorilor de sarcină sunt determinate de timpul de relaxare mediat cu o funcție de pondere convenabilă. Într-adevăr, dacă ținem cont de definiția funcției gama,

$$\Gamma(r) = \int_0^\infty x^{r-1}e^{-x}dx ,$$

atunci relațiile (7.5.18) şi (7.5.25) se pot scrie sub forma generală,

$$<\tau>= \frac{\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{5}{2}-1}e^{-\varepsilon}\tau(\varepsilon)d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{5}{2}-1}e^{-\varepsilon}d\varepsilon} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}\cdot\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}}e^{-\varepsilon}\tau(\varepsilon)d\varepsilon . \tag{7.5.30}$$

Pentru diferite mecanisme de împrăştiere a purtătorilor de sarcină timpul de relaxare se poate aproxima printr-o funcție de forma,

$$\tau = \tau_0 E^r ,$$

unde τ_0 este o constantă, iar E este energia purtătorilor de sarcină. Dacă se fac notațiile $\varepsilon = (E/k_0T)$ şi $\tau_0' = \tau_0(k_0T)^r$, atunci relația (7.5.30) se poate scrie sub forma,

$$<\tau>= \tau_0'\cdot\frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}+r\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} . \tag{7.5.31}$$

Valorile numerice ale raportului $\Gamma\left(\frac{5}{2}+r\right)\Big/\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)$ pentru câteva valori ale parametrului r sunt prezentate în tabelul 7.1. Pentru obținerea datelor din Tabelul 7.1 au fost utilizate următoarele proprietăți ale funcției gama,

$$\Gamma(1)=\int_0^\infty \exp(-x)dx=1;\quad \Gamma(n)=(n-1)!;$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\pi};\quad \Gamma\left(\frac{1}{2}+n\right)=\frac{(2n-1)!!}{2^n}\cdot\sqrt{\pi},$$

Tabelul 7.1

r	-2	-3/2	-1	-1/2	0	1/2	1	3/2	2	5/2
$\Gamma\left(\frac{5}{2}+r\right)$	$\sqrt{\pi}$	1	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}$	1	$\frac{3\sqrt{\pi}}{4}$	2	$\frac{15\sqrt{\pi}}{8}$	6	$\frac{105\sqrt{\pi}}{16}$	24
$\frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}+r\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{3\sqrt{\pi}}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3\sqrt{\pi}}$	1	$\frac{8}{3\sqrt{\pi}}$	$\frac{32}{5}$	$\frac{8}{\sqrt{\pi}}$	$\frac{35}{4}$	$\frac{32}{\sqrt{\pi}}$

unde n este un număr întreg şi pozitiv iar ,

$$(2n-1)!!=\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\cdot\ldots\cdot\frac{(2n-3)}{2}\cdot\frac{(2n-1)}{2}.$$

Aşa cum rezultă din (7.5.18) şi (7.5.22) mobilitatea purtătorilor de sarcină depinde de mecanismul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină. În continuare vom evalua dependența de temperatură a mobilității purtătorilor de sarcină pentru diferite mecanisme de împrăştiere.

Astfel, timpul de relaxare în cazul împrăştierilor pe oscilațiile acustice, impuritățile ionizate, oscilațiile optice ale rețelelor ionice la temperaturi mai mari şi respectiv, mai mici decât temperatura Debye, se poate scrie sub forma,

$$\begin{aligned}
&\text{a)}\quad \tau=\frac{\tau_{ac}}{k_0T}E^{-1/2}=\frac{\tau_{ac}}{(k_0T)^{3/2}}\cdot\varepsilon^{-1/2}, && \left(r=-\frac{1}{2}\right);\\
&\text{b)}\quad \tau=\tau_{oi}E^{3/2}=\tau_{oi}(k_0T)^{3/2}\cdot\varepsilon^{3/2}, && \left(r=\frac{3}{2}\right);\\
&\text{c)}\quad \tau=\frac{\tau_{op}}{k_0T}E^{1/2}=\frac{\tau_{op}}{(k_0T)^{1/2}}\cdot\varepsilon^{1/2}, && \left(r=\frac{1}{2}\right);\\
&\text{d)}\quad \tau=\tau_o\exp\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}, && (r=0).
\end{aligned}\qquad (7.5.32)$$

unde τ_{ac} , τ_{oi} , τ_{op} şi τ_o sunt nişte constante, care nu depind de temperatură şi de energia purtătorilor de sarcină. Mobilitatea purtătorilor de sarcină se poate scrie în general sub forma,

$$\mu = \frac{e < \tau >}{m^*}, \tag{7.5.33}$$

unde m^* este masa efectivă a purtătorilor de sarcină. Dacă introducem (7.5.32) în (7.5.30) şi apoi în (7.5.33) atunci se obține,

$$\begin{aligned}
&\text{a)}\ \mu = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e}{m^*} \cdot \frac{\tau_{ac}}{(k_0 T)^{3/2}} \sim T^{-3/2};\\
&\text{b)}\ \mu = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e}{m^*} \cdot \tau_{oi} (k_0 T)^{3/2} \sim T^{3/2};\\
&\text{c)}\ \mu = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e}{m^*} \cdot \frac{\tau_{op}}{(k_0 T)^{1/2}} \sim T^{-1/2};\\
&\text{d)}\ \mu = \frac{e}{m^*} \cdot \tau_o \exp\frac{\hbar\omega}{k_0 T} \sim \exp\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\cdot
\end{aligned} \tag{7.5.34}$$

Din cele arătate mai sus rezultă că într-un semiconductor nedegenerat conductivitatea electrică este puternic influențată de temperatură atât prin concentrația purtătorilor de sarcină care depinde exponențial de temperatură cât şi prin parametrul de transport - mobilitatea purtătorilor de sarcină - care, în funcție de mecanismul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină, dă o dependență de temperatură de forma unei puteri (7.5.34).

7.6. FENOMENE TERMOELECTRICE.

7.6.1. EFECTUL SEEBECK.

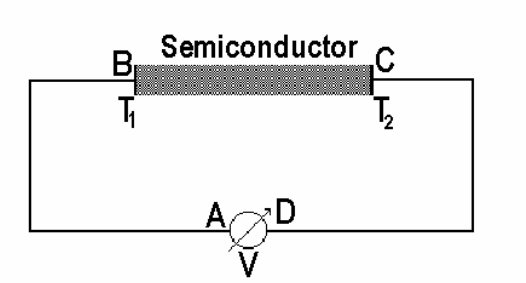
În prezența gradientului de temperatură $\nabla_{\bar{r}} T$ într-un semiconductor omogen pot să apară o serie de efecte cinetice noi şi care sunt cunoscute sub denumirea ***efecte termoelectrice***. Ținând cont de faptul că energia cinetică medie, iar de multe ori şi concentrația purtătorilor de sarcină cresc odată cu creşterea temperaturii rezultă că gradientul de temperatură va determina o mişcare ordonată a purtătorilor de sarcină în direcția $(-\nabla_{\bar{r}} T)$. Cum într-un circuit deschis densitatea de curent din vecinătatea oricărui punct este egală cu zero rezultă că va apare un câmp electric $\vec{E}_\alpha$ care va compensa în fiecare punct fluxul purtătorilor de sarcină determinat de gradientul de temperatură $\nabla_{\bar{r}} T$, adică,

$$\vec{E}_\alpha = \alpha \cdot \nabla_{\bar{r}} T,$$

unde coeficientul de proporționalitate, α, poartă denumirea de ***forță termoelectromotoare (ftem) diferențială absolută***.

În figura 7.8 este reprezentată schema de principiu pentru măsurarea câmpului electric,

$\vec{E}_\alpha$. La ambele capete, B şi C, ale probei semiconductoare se află contactele electrice realizate din acelaşi metal la temperaturile T_1 şi respectiv, T_2 . În circuit este, de asemenea, inclus şi voltmetrul V între punctele A şi D. Contactele metal-semiconductor de la capetele B şi C ale probei semiconductoare aflându-se la temperaturi diferite vor avea şi potenţiale de contact diferite. Din aceste motive voltmetrul V va înregistra atât diferenţa de potenţial din probă cât şi diferenţa dintre



Fg.7.8. Reprezentarea schematică a circuitului pentru măsurarea efectului Seebeck.

potenţialele de contact de la capetele B şi C. În ipoteza ca punctele de contact ale voltmetrului, A şi D, sunt realizate din acelaşi metal şi că se află la aceeaşi temperatură rezultă că diferenţa de potenţial indicată de voltmetru va fi dată de expresia,

$$V = \int_A^D \alpha \nabla_{\vec{r}} T d\vec{r} \, .$$

Conturul de integrare de la A la D îl împărţim două părţi: prima parte este formată de regiunea de la B la C şi se referă la semiconductorul ce urmează a fi studiat; partea a doua este formată de regiunile de la A la B şi de la C la D şi se referă la firele metalice de legătură cu voltmetrul. Cum regiunea de integrare de la A la D, care trece prin voltmetru nu aduce o contribuţie la valoarea integralei, deoarece $\nabla_{\vec{r}} T = 0$, rezultă că,

$$V_{12} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha dT)_{semiconductor} - \int_{T_1}^{T_2} (\alpha dT)_{metal} \, . \qquad (7.6.1)$$

Relaţia (7.6.1) defineşte ***forţa termoelectromotoare (ftem)*** a unui termocuplu, format dintr-un semiconductor şi un metal. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de ***efectul Seebeck.*** Ţinând cont de faptul că în metale forţa termoelectromotoare este determinată numai de creşterea energiei cinetice a purtătorilor de sarcină la capătul mai cald şi că este cu aproape trei ordine de mărime mai mică decât în semiconductori unde are loc şi fenomenul de generare termică a purtătorilor de sarcină rezultă că termenul al doilea din (7.6.1) se poate neglija şi deci, pentru semiconductori, putem scrie mai simplu,

$$V_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT \,. \tag{7.6.2}$$

Prin convenție se consideră că V_{12} este o mărime pozitivă dacă potențialul contactului cald (cu temperatura T_1) este mai mare decât potențialul contactului rece (cu temperatura T_2).

În continuare, utilizând ecuația cinetică să calculăm forța termoelectromotoare diferențială în cazul unui semiconductor nedegenerat când este adevărată statistica Maxwell-Boltzmann iar suprafețele izoenergetice pentru electroni şi goluri sunt sferice, adică,

$$E_n = E_c + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_n^*} \quad \text{şi} \quad E_p = E_v - \frac{\hbar^2 \vec{k}'^2}{2m_p^*} \cdot \tag{7.6.3}$$

Ținând cont de faptul că semiconductorul este nedegenerat rezultă că funcțiile de distribuție la echilibru termodinamic pentru electroni şi goluri vor fi,

$$f_0^n = \exp\left(-\frac{E_n - F}{k_0 T}\right) \quad \text{şi} \quad f_0^p = \exp\left(-\frac{F - E_p}{k_0 T}\right), \tag{7.6.4}$$

unde F este nivelul Fermi. Cum concentrațiile de echilibru ale purtătorilor de sarcină sunt,

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_0 T}\right) \quad \text{şi} \quad p_0 = N_v \exp\left(-\frac{F - E_v}{k_0 T}\right), \tag{7.6.5}$$

rezultă că relațiile (7.6.4) pot fi scrise sub forma,

$$\begin{aligned} f_0^n &= \exp\left(-\frac{E_c + E - F}{k_0 T}\right) = \frac{n_0}{N_c} \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right); \\ f_0^p &= \exp\left(-\frac{F - E_v + E'}{k_0 T}\right) = \frac{p_0}{N_v} \exp\left(-\frac{E'}{k_0 T}\right), \end{aligned} \tag{7.6.6}$$

unde,

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_n^*} \quad \text{şi} \quad E' = \frac{\hbar^2 \vec{k}'^2}{2m_p^*} \cdot \tag{7.6.7}$$

Pentru electroni avem relațiile,

$$\frac{\partial f_0^n}{\partial E}=-\frac{n_0}{N_c k_0 T}\exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right)=-\frac{1}{k_0 T}\exp\left(-\frac{E_c-F}{k_0 T}\right)\exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right);$$
$$\frac{\partial f_0^n}{\partial T}=\frac{E_c+E-F}{k_0 T^2}\exp\left(-\frac{E_c+E-F}{k_0 T}\right)=\frac{E_c+E-F}{T}\left(-\frac{\partial f_0^n}{\partial E}\right); \qquad (7.6.8)$$
$$\frac{\partial f_o^n}{\partial F}=\frac{1}{k_0 T}\exp\left(-\frac{E_c+E-F}{k_0 T}\right)=-\frac{\partial f_0^n}{\partial E}\ .$$

În mod similar pentru goluri avem,

$$\frac{\partial f_0^p}{\partial E'}=-\frac{1}{k_0 T}\exp\left(-\frac{F-E_v}{k_0 T}\right)\exp\left(-\frac{E'}{k_0 T}\right)=-\frac{p_0}{N_v k_0 T}\exp\left(-\frac{E'}{k_0 T}\right);$$
$$\frac{\partial f_0^p}{\partial T}=\frac{E_v-E'-F}{T}\cdot\frac{\partial f_0^p}{\partial E'}; \qquad (7.6.8')$$
$$\frac{\partial f_0^p}{\partial F}=-\frac{f_0^p}{k_0 T}=\frac{\partial f_0^p}{\partial E'}\ .$$

În cazul unei abateri slabe a funcției de distribuție de la echilibrul termodinamic, în membrul stâng al ecuației cinetice pentru electroni,

$$\vec{v}_n\cdot\nabla_{\vec{r}} f^n+\frac{1}{\hbar}(\vec{F}\cdot\nabla_{\vec{k}} f^n)=-\frac{f_1^n(\vec{k})}{\tau_n(\vec{k})}, \qquad (7.6.9)$$

putem înlocui pe $f^n(\vec{k})$ cu $f_0^n(\vec{k})$. Astfel, ținând cont de relațiile (7.6.8) putem scrie,

$$\nabla_{\vec{r}} f^n\cong\nabla_{\vec{r}} f_0^n=\frac{\partial f_0^n}{\partial T}\nabla_{\vec{r}} T+\frac{\partial f_o^n}{\partial F}\nabla_{\vec{r}} F=\frac{\partial f_0^n}{\partial E}\left(-\frac{E_c+E-F}{T}\nabla_{\vec{r}} T-\nabla_{\vec{r}} F\right);$$
$$\nabla_{\vec{k}} f^n\cong\nabla_{\vec{k}} f_0^n=\frac{\partial f_0^n}{\partial E}\nabla_{\vec{k}} E=\frac{\partial f_0^n}{\partial E}\cdot\hbar\vec{v}_n\ . \qquad (7.6.9')$$

După ce introducem relațiile (7.6.9') în ecuația cinetică (7.6.9) obținem,

$$-\frac{\partial f_0^n}{\partial E}\left(\frac{E_c+E-F}{T}\nabla_{\vec{r}} T+\nabla_{\vec{r}} F\right)\cdot\vec{v}_n+\frac{\partial f_0^n}{\partial E}\cdot\vec{F}\cdot\vec{v}_n=-\frac{f_1^n(\vec{k})}{\tau_n(\vec{k})}\ . \qquad (7.6.10)$$

Dacă asupra electronului acționează numai câmpul electric $\vec{E}=-\nabla\varphi$, unde φ este potențialul

electrostatic, atunci forța care acționează asupra electronului este $\vec{F} = -e\vec{E} = e\nabla\varphi$. Astfel, din (7.6.10) rezultă imediat,

$$f_1^n(\vec{k}) = -\tau_n(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0^n}{\partial E} \cdot \left\{ \frac{F - E_c - E}{T} \nabla_{\vec{r}} T - \nabla_{\vec{r}} (F - e\varphi) \right\} \cdot \vec{v}_n . \quad (7.6.11)$$

În mod similar, pentru goluri se obține,

$$f_1^p(\vec{k}') = \tau_p(\vec{k}') \cdot \frac{\partial f_0^p}{\partial E'} \cdot \left\{ \frac{F - E_v + E'}{T} \nabla_{\vec{r}} T - \nabla_r (F - e\varphi) \right\} \cdot \vec{v}_p . \quad (7.6.12)$$

Densitatea curentului de electroni se poate scrie astfel,

$$\vec{j}_n = -\frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}_n f_1^n d\tau_{\vec{k}} =$$

$$= \frac{e\hbar^2}{4\pi^3 m_n^*} \left\{ \left[\frac{F - E_c}{T} \nabla_{\vec{r}} T - \nabla_{\vec{r}} (F - e\varphi) \right] \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \tau_n \frac{\partial f_0^n}{\partial E} k^4 dk - \frac{1}{T} \nabla_{\vec{r}} T \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \tau_n \frac{\partial f_0^n}{\partial E} E k^4 dk \right\}$$

Dacă facem notația $E = \varepsilon k_o T$ şi punem timpul de relaxare sub forma,

$$\tau_n = \tau_{no} \varepsilon^r , \quad (7.6.12)$$

unde aici r este parametrul de împrăştiere, atunci expresia pentru densitatea de curent se poate scrie sub forma,

$$\vec{j}_n = \left[\frac{F - E_c}{T} \nabla_{\vec{r}} T - \nabla_{\vec{r}} (F - e\varphi) \right] \cdot I_1 - \frac{1}{T} \nabla_{\vec{r}} T \cdot I_2 , \quad (7.6.13)$$

unde,

$$I_1 = \frac{e\hbar^2}{4\pi^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \tau_n \frac{\partial f_0^n}{E} k^4 dk = \frac{e\hbar^2}{3\pi^2 m_n^*} \cdot \left(-\frac{n_0}{k_0 T N_c} \right) \cdot \frac{(2m_n^* kT)^{5/2}}{2\hbar^5} \cdot \int_0^\infty \tau_n \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon} d\varepsilon =$$

$$= -\frac{en_0}{m_n^0} \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon} d\varepsilon = -n_0 \frac{e < \tau_n >}{m_n^*} = -n_0 \mu_n .$$

(7.6.14)

iar,

$$< \tau_n >= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon} d\varepsilon .$$

În mod similar se obține,

$$I_2 = \frac{e\hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}} \cdot \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \tau_n \frac{\partial f_0^n}{\partial E} E k^4 dk =$$

$$= -\frac{e\hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{n_0}{k_0 T} \cdot k_0 T \cdot \frac{(2m_n^* k_0 T)^{5/2}}{2\hbar^5} \int_0^\infty \tau_n \varepsilon^{5/2} e^{-\varepsilon} d\varepsilon =$$

$$= -\frac{en_0}{m_n^*} \cdot k_0 T \cdot < \tau_n > \cdot \frac{\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n \varepsilon^{5/2} e^{-\varepsilon} d\varepsilon}{\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n \varepsilon^{3/2} d\varepsilon} = -\frac{en_0}{m_n^*} \cdot k_0 T \cdot < \tau_n > \cdot \frac{\int_0^\infty \varepsilon^{r+\frac{5}{2}} e^{-\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^{r+\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon} d\varepsilon} \cdot$$

Integrând prin părți integrala de la numărător obținem,

$$\int_0^\infty \varepsilon^{r+\frac{5}{2}} e^{-\varepsilon} d\varepsilon = \left(r + \frac{5}{2}\right) \int_0^\infty \varepsilon^{r+\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon} d\varepsilon \ .$$

Prin urmare putem scrie,

$$I_2 = -n_0 \cdot \frac{e < \tau_n >}{m_n^*} \cdot k_0 T \cdot \left(r + \frac{5}{2}\right) = -n_0 \mu_n k_0 T \left(r + \frac{5}{2}\right). \qquad (7.6.15)$$

Dacă introducem (7.6.15) şi (7.6.14) în (7.6.13) obținem,

$$\vec{j}_n = n_0 \mu_n \left[\nabla_{\vec{r}} (F - e\varphi) + \left\{ k_0 \left(r + \frac{5}{2}\right) - \frac{F - E_c}{T} \right\} \nabla_{\vec{r}} T \right]. \qquad (7.6.16)$$

În mod similar, pentru densitatea curentului de goluri, obținem,

$$\vec{j}_p = p_0 \mu_p \left[\nabla_{\vec{r}} (F - e\varphi) - \left\{ k_0 \left(r + \frac{5}{2}\right) + \frac{F - E_v}{T} \right\} \nabla_{\vec{r}} T \right]. \qquad (7.6.16')$$

Prin urmare, densitatea totală de curent care trece prin probă va fi dată de relația,

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p = e(n_0 \mu_n + p_0 \mu_p) \nabla_{\vec{r}} \left(\frac{F}{e} - \varphi \right) +$$

$$+ \left\{ n_o \mu_n \left[k_0 \left(r + \frac{5}{2}\right) - \frac{F - E_c}{T} \right] - p_0 \mu_p \left[k_0 \left(r + \frac{5}{2}\right) + \frac{F - E_v}{T} \right] \right\} \nabla_{\vec{r}} T. \qquad (7.6.17)$$

Din relația (7.6.17) rezultă că în prezența gradientului de temperatură în semiconductor apare un curent de electroni şi unul de goluri care sunt cauzați de acțiunea gradientului potențialului electrochimic, $\nabla_{\vec{r}}(F-e\varphi)$, şi de gradientul de temperatură $\nabla_{\vec{r}}T$. Pentru a găsi forța termoelectromotoare trebuie să determinăm diferența de potențial la circuit deschis. Cum la circuit deschis $\vec{j}=0$ rezultă că intensitatea câmpului electric, cauzată de gradientul de temperatură, se poate determina din relația (7.6.17). Trebuie însă ținut cont de faptul că atunci când se măsoară diferența de potențial termoelectrică cele două contacte electrice de tipul metal-semiconductor, între care se realizează gradientul de temperatură $\nabla_{\vec{r}}T$, au potențiale de contact diferite deoarece temperaturile la care se găsesc sunt diferite. În aceste condiții aparatul de măsură va indica o diferență de potențial cauzată de gradientul de temperatură din semiconductor plus o diferență de potențial egală cu diferența dintre potențialele de contact de la cele două extremități ale probei care duc la aparatul de măsură. Pentru a exclude influența contactelor va trebui să determinăm forța termoelectromotoare ca fiind gradientul potențialului electrochimic $\nabla_{\vec{r}}(F-e\varphi)$. Mărimea $\left|\nabla_{\vec{r}}\frac{F}{e}\right|$ reprezintă diferența dintre potențialele de contact şi dacă considerăm că atât semiconductorul cât şi metalul în regiunea contactului se află la echilibru termodinamic atunci ***forța termoelectromotoare diferențială absolută***, α, se defineşte ca fiind,

$$\alpha=\frac{\left|\nabla_{\vec{r}}\left(\varphi-\frac{F}{e}\right)\right|}{\left|\nabla_{\vec{r}}T\right|}. \qquad (7.6.18)$$

Dacă în relația (7.6.17) facem $\vec{j}=0$ şi utilizăm relația de definiție (7.6.18), atunci obținem,

$$\alpha=\frac{k_0}{e(n_0\mu_n+p_0\mu_p)}\left\{n_0\mu_n\left[\left(r+\frac{5}{2}\right)+\frac{E_c-F}{k_0T}\right]-p_0\mu_n\left[\left(r+\frac{5}{2}\right)+\frac{F-E_v}{k_0T}\right]\right\}. \qquad (7.6.19)$$

În continuare, dacă ținem cont de expresiile pentru concentrațiile purtătorilor de sarcină,

$$n_0=N_c\exp\left(-\frac{E_c-F}{k_0T}\right);\qquad p_0=N_v\exp\left(-\frac{F-E_v}{k_0T}\right),$$

atunci,

$$\frac{E_c-F}{k_0T}=\ln\frac{2(2\pi m_n^*k_0T)^{3/2}}{n_0h^3}\quad\text{şi}\quad\frac{F-E_v}{k_0T}=\ln\frac{2(2\pi m_p^*k_0T)^{3/2}}{p_0h^3},$$

şi după ce înlocuim aceste expresii în (7.6.19), obținem,

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \cdot \frac{1}{n_0\mu_n + p_0\mu_p} \cdot \left\{ n_0\mu_n \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) + \ln \frac{2(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}}{n_0 h^3} \right] - \right.$$
$$\left. - p_0\mu_p \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) + \ln \frac{2(2\pi m_p^* k_0 T)^{3/2}}{p_o h^3} \right] \right\} . \qquad (7.6.20)$$

Din această relație se poate remarca faptul că forța termoelectromotoare în semiconductori este formată din două componente care corespund electronilor şi respectiv, golurilor şi care au semne diferite.

În cazul unui semiconductor cu conducție electronică, tensiunea termoelectromotoare va avea semnul plus la capătul mai cald şi semnul minus la capătul mai rece deoarece electronii difuzează de la capătul cald spre cel rece. Într-un semiconductor cu conducție de goluri tensiunea termoelectromotoare va avea semnul minus la capătul cald şi plus la cel rece.

Prin urmare, în cazul semiconductorilor cu impurități, orientarea câmpului termoelectric intern şi deci, polaritatea tensiunii termoelectromotoare sunt determinate de semnul purtătorilor de sarcină. De aici rezultă că după semnul tensiunii termoelectromotoare se poate determina tipul conducției (electronică sau de goluri) într-o probă dintr-un anumit material semiconductor. În cazul conducției bipolare semnul tensiunii termoelectromotoare este determinat nu numai de raportul dintre concentrațiile purtătorilor de sarcină ci şi de raportul dintre mobilitățile purtătorilor de sarcină. Aşa cum rezultă din relația (7.6.20) forța termoelectromotoare este determinată şi de mecanismul de împrăştiere prin factorul de împrăştiere r. În cazul unui semiconductor intrinsec,

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_0 T} \right) \quad \text{şi} \quad p_0 = N_v \exp\left(-\frac{F - E_v}{k_0 T} \right),$$

şi ținând cont de relația,

$$n_0 = p_0 = n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T} \right),$$

rezultă,

$$\frac{E_c - F}{k_0 T} = \frac{E_g}{2k_0 T} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n^*}{m_p^*} \quad \text{şi} \quad \frac{F - E_v}{k_0 T} = \frac{E_g}{2k_0 T} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_n^*}{m_p^*}$$

După ce introducem aceste relații în (7.6.20) obținem,

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left\{ \frac{b-1}{b+1} \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) + \frac{E_g}{2k_0 T} \right] + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n^*}{m_p^*} \right\}, \qquad (7.6.21)$$

unde $b = \mu_n / \mu_p$. Aşa cum se poate remarca din această formulă, într-un semiconductor intrinsec, forța termoelectromotoare depinde de raportul mobilităților purtătorilor de sarcină, raportul maselor efective ale electronilor şi golurilor, lărgimea benzii energetice interzise şi mecanismul de împrăştiere al purtătorilor de sarcină.

În cazul metalelor concentrația electronilor nu depinde de temperatură iar energia medie a lor este,

$$< E > = \frac{5}{3} F_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{F_0} \right)^2 \right], \qquad (7.6.22)$$

unde F_0 este nivelul Fermi la zero absolut. Cum în cazul metalelor $F_0 \cong 5eV$ rezultă că al doilea termen din relația (7.6.22) este mic în comparație cu primul termen şi deci, energia electronilor depinde slab de temperatură în metale. Din aceste motive forța termoelectromotoare în metale este mult mai mică decât în semiconductori. De exemplu, în metale forța termoelectromotoare este de ordinul $\alpha \cong 10 \mu V / grad$ în timp ce în semiconductori are valori de ordinul $\alpha \cong (100 \div 1000) \mu V / grad.$

7.6.2. EFECTUL PELTIER SAU EFECTUL ELECTROCHIMIC.

Dacă prin contactul a două materiale diferite trece un curent electric, atunci, în regiunea contactului, va avea loc fie o degajare de căldură fie o absorbție de căldură în funcție de sensul de curgere a curentului. Acest efect se numeşte ***efectul Peltier*** . Atât cantitatea de căldura cât şi semnul efectului vor depinde de natura celor două materiale în contact, de intensitatea curentului care trece prin contact şi de intervalul de timp, dt, cât trece curentul prin contact. Astfel, dacă notăm cu dQ_{12} cantitatea de căldură degajată (sau absorbită) când trece curentul I prin contact de la materialul 1 spre materialul 2, în intervalul de timp dt, atunci putem scrie,

$$dQ_{12} = \Pi_{12} I dt .$$

Prin notația dQ_{12} (sau Π_{12}) se specifică faptul că trecerea curentului are loc de la materialul 1 spre materialul 2. Evident au loc relațiile,

$$dQ_{12} = \Pi_{12} I dt = -dQ_{21} = -\Pi_{21} I dt .$$

Pentru a putea explica natura efectului Peltier să considerăm structura energetică a unui contact metal-semiconductor (Fig.7.9) în care lucrul de extracție al metalului, ϕ_M, este egal cu lucrul de extracție al semiconductorului, ϕ_S. In cazul considerat de noi conducția electrică în semiconductor este asigurată de electronii din banda de conducție. Aşa cum se poate remarca din figură, energia medie a electronilor din semiconductor este mai mare decât energia electronilor din metal cu diferența $(E_c - F)$, unde F este nivelul Fermi, care este acelaşi peste tot. Pentru ca electronii să

poată trece din metal în semiconductor ei trebuie să depăşească bariera de potenţial cu înălţimea $(E_c - F)$.

Energia necesară escaladării barierei de potenţial, electronii o pot lua de la reţeaua cristalină a metalului, ceea ce va determina o răcire a metalului în regiunea contactului. Este evident faptul că energia totală preluată de electroni de la reţeaua cristalină a metalului va depinde de sarcina totală care trece prin contact, adică de produsul dintre curentul I şi intervalul de timp dt. Dacă în cadrul

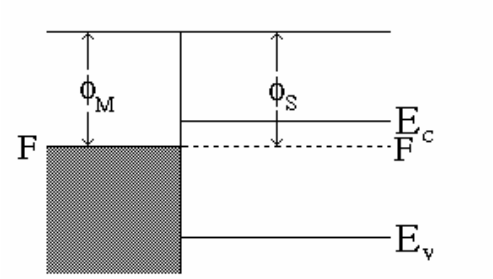


Fig.7.9. Structura energetică a unui contact dintre un metal şi un semiconductor când lucrul de extracţie al metalului este egal cu lucrul de extracţia al semiconductorului $(\phi_M = \phi_S)$.

aceleiaşi scheme energetice curentul trece dinspre semiconductor spre metal, atunci, electronii care traversează contactul, vor ceda reţelei cristaline a metalului din vecinătatea contactului excesul de energie $(E_c - F)$, fapt care va determina o încălzire a contactului.

Atât efectul Seebeck cât şi efectul Peltier pot să apară nu numai în regiunea de contact a două materiale diferite ci şi în volumul unor materiale neomogene.

7.6.3. EFECTUL THOMSON SAU EFECTUL ELECTROCHIMIC THOMSON.

Dacă un semiconductor este supus unui gradient de temperatură atunci concentraţia purtătorilor de sarcină va fi mai mare la contactul cald şi mai mică la capătul rece. Astfel, gradientul de temperatură va determina un gradient al concentraţiei purtătorilor de sarcină liberi şi deci un flux de difuzie al sarcinilor libere de la contactul cald spre cel rece. În aceste condiţii neutralitatea electrică a semiconductorului va fi perturbată şi în volumul semiconductorului va apare un câmp electric intern $\vec{E}_i$, care se va opune fluxului de difuzie.

Să presupunem mai departe că prin semiconductor trece un curent electric cu densitatea $\vec{j}$ şi cauzat de câmpul electric aplicat $\vec{E}$. Dacă curentul este de sens opus câmpului electric intern $\vec{E}_i$, atunci câmpul extern trebuie să furnizeze o energie suplimentară pentru deplasarea purtătorilor de sarcină în sens opus câmpului $\vec{E}_i$ şi, din aceste motive, va avea loc o degajare suplimentară de căldură faţă de căldura Joule obişnuită.

Dimpotrivă, dacă curentul curge pe direcția câmpului intern (adică $\vec{E}$ şi $\vec{E}_i$ au acelaşi sens), atunci purtătorii de sarcină vor fi antrenați şi de câmpul intern în mişcarea lor, adică însuşi câmpul intern va efectua un lucru mecanic pentru deplasarea purtătorilor de sarcină. În acest caz sursa externă va cheltui mai puțină energie pentru menținerea aceluiaşi curent decât în absența câmpului intern ajutător $\vec{E}_i$.

Cum câmpul $\vec{E}_i$ nu poate furniza energie decât pe seama conductorului însuşi, el va cheltui o parte din energia termică a rețelei cristaline. Efectul de degajare sau de absorbție a unei anumite cantități de căldură într-un conductor care este supus unui gradient de temperatură, atunci când prin el trece un curent, constituie tocmai ***efectul Thomson***. Dacă $\vec{E}$ şi $\vec{E}_i$ sunt de semn opus atunci conductorul se încălzeşte, iar când cele două câmpuri sunt de acelaşi sens conductorul se răceşte. Cantitatea de căldură degajată în elementul de volum dV şi în intervalul de timp dt se poate scrie sub forma,

$$dQ_T = -\tau(\nabla_{\vec{r}} T \cdot \vec{j})dVdt,$$

unde τ reprezintă coeficientul efectului Thomson.

Efectele termoelectrice sunt deosebit de utile pentru numeroase aplicații practice. Pe baza lor se pot construi diferite dispozitive care pot realiza conversia unei anumite forme de energie în altă formă de energie sau traductori de mărimi neelectrice în mărimi electrice.

7.7. FENOMENE GALVANOMAGNETICE.

Fenomenele cinetice care au loc în corpurile solide când acționează simultan asupra purtătorilor de sarcină liberi atât câmpul electrice $\vec{E}$ cât şi câmpul magnetic $\vec{B}$ se numesc ***efecte galvanomagnetice***.

7.7.1. EFECTUL HALL.

A.ANALIZA FENOMENOLOGICĂ.

Să analizam calitativ unul din aceste efecte şi anume ***efectul Hall***, când asupra unui semiconductor parcurs de un curent electric acționează un câmp magnetic $\vec{B}$. Mai întâi să presupunem că semiconductorul are o formă paralelipipedică, iar câmpul electric extern, $\vec{E}$, este orientat de-a lungul axei OX (Fig.7.10), adică, $\vec{E} = (E,0,0)$ şi câmpul magnetic, $\vec{B}$, este orientat de-a lungul axei OY, adică $\vec{B} = (0,B,0)$. Când se aplică numai un câmp electric $\vec{E}$ prin probă va curge un curent, a cărui densitate $\vec{j}$ se poate exprima cu ajutorul relației,

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}. \qquad (7.7.1)$$

Purtătorii de sarcină q (q=-e, pentru electroni şi q=+e, pentru goluri) se vor mişca cu viteza de drift

$\vec{v}_d$, care este orientată în sensul pozitiv al axei OX pentru goluri şi în sensul negativ al axei OX, pentru electroni. Când asupra semiconductorului se aplică câmpul magnetic $\vec{B}$, atât asupra electronilor cât şi asupra golurilor va acționa forța Lorentz,

$$\vec{F} = q(\vec{v}_d \times \vec{B}) = q\mu_d(\vec{E} \times \vec{B}), \tag{7.7.2}$$

care este perpendiculară atât pe $\vec{v}_d$ cât şi pe $\vec{B}$. Ținând cont de faptul că,

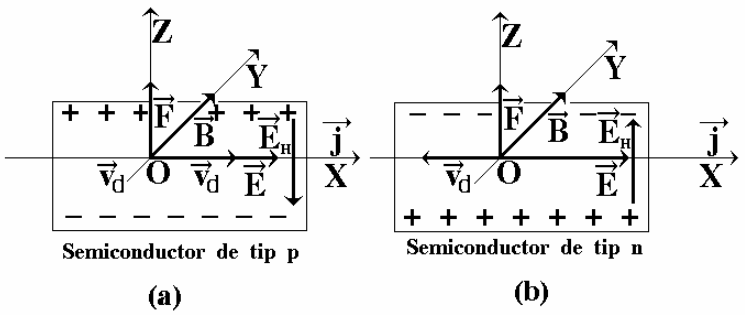


Fig.7.10. Apariția câmpului Hall într-un semiconductor cu conducție de goluri (a) şi respectiv, într-un semiconductor cu conducție de electroni (b) în prezența câmpului magnetic $\vec{B}$, perpendicular pe direcția de curgere a curentului $\vec{j}$.

$$\vec{v}_d = \mu_d\vec{E} = \frac{q\langle\tau\rangle}{m^*}\cdot\vec{E}, \tag{7.7.3}$$

rezultă că,

$$\vec{F} = \frac{q^2\langle\tau\rangle}{m^*}\cdot\left(\vec{E}\times\vec{B}\right). \tag{7.7.4}$$

Din această relație se observă că sensul forței Lorentz nu depinde semnul purtătorilor de sarcină ci numai de orientarea câmpului electric, $\vec{E}$, şi a câmpului magnetic, $\vec{B}$, sau de orientarea densității de curent, $\vec{j}$, şi a câmpului magnetic, $\vec{B}$. Purtătorii de sarcină, atât electronii cât şi golurile, aşa cum se poate observa din figura 7.10, sunt deflectați spre fața de sus a probei semiconductoare, atâta timp cât viteza lor de drift este determinată de acelaşi câmp electric, $\vec{E}$. Astfel, sub acțiunea conjugată a câmpurilor $\vec{E}$ şi $\vec{B}$ asupra purtătorilor de sarcină între două ciocniri succesive, atât electronii cât şi golurile se vor deplasa pe direcția unor drepte, care sunt tangente la traiectoriile sub

forma de cicloidă ale purtătorilor de sarcină. Altfel spus, vectorul densității de curent, $\vec{j}$, va fi deviat cu unghiul θ în raport cu vectorul $\vec{E}$, iar sensul deviației va depinde de semnul purtătorilor de sarcină (Fig.7.11, a şi b). Cu alte cuvinte, vectorul densității de curent, $\vec{j}$, va fi deviat cu unghiul θ_n

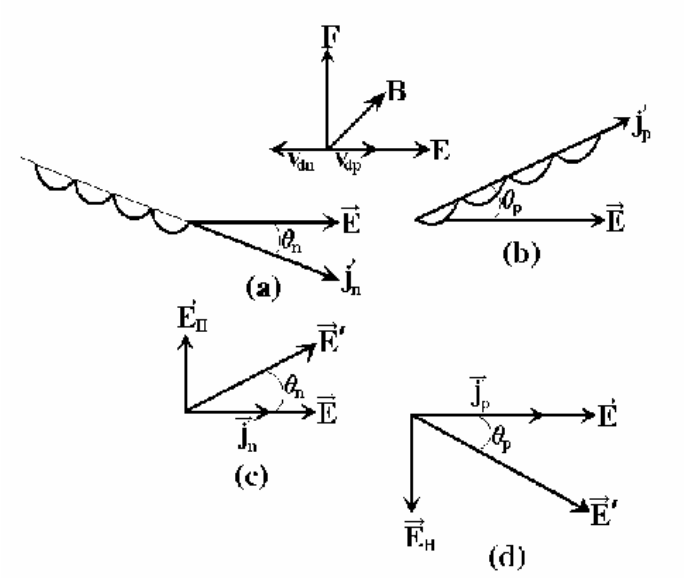


Fig.7.11. Reprezentarea schematică a unghiurilor Hall, θ_n şi θ_p, pentru un semiconductor nelimitat (a şi b) şi în cazul unui semiconductor cu dimensiuni finite (c şi d). Figurile (a) şi (c) se referă la un semiconductor cu conducție electronică, iar figurile (b) şi (d) corespund unui semiconductor cu conducție de goluri.

pentru electroni şi respectiv, cu unghiul θ_p pentru goluri, în raport cu câmpul electric, $\vec{E}$, deoarece electronii şi golurile se deplasează în sensuri opuse iar forța Lorentz acționează în același sens.

Aşa stau lucrurile numai în cazul probelor semiconductoare cu dimensiuni infinite. Dacă dimensiunile semiconductorului sunt finite, de exemplu, pe direcția axei Z (Fig.7.11), atunci spre fața superioară a probei va avea loc o acumulare a purtătorilor de sarcină (deoarece componenta curentului $j_z \neq 0$) în timp ce în partea inferioară a probei se va observa un deficit de purtători de sarcină majoritari, rămânând acceptorii ionizați (Fig.7.11a) sau donorii ionizați (Fig.7.11b). Astfel, pe direcția axei OZ apare un câmp electric transversal, $\vec{E}_H$, în raport cu câmpul electric aplicat, $\vec{E}$. Acest câmp, $\vec{E}_H$, se numeşte ***câmp Hall***, iar fenomenul fizic al apariției acestui câmp este cunoscut

sub denumirea de ***efect Hall***. Orientarea câmpului Hall, $\vec{E}_H$, este determinată de semnul purtătorilor de sarcină majoritari. În cazul unui semiconductor cu conducție de goluri, câmpul Hall este orientat în sensul negativ al axei OZ (Fig.7.11a), în timp ce în cazul unui semiconductor cu conducție electronică câmpul Hall este orientat în sensul pozitiv al axei OZ (Fig.7.11b) În absența câmpului magnetic, suprafețele echipotențiale se prezintă sub forma unor plane perpendiculare pe vectorul $\vec{j}$, adică pe axa OX. Intensitatea câmpului electric $\vec{E}_H$, după aplicarea câmpului magnetic, creşte până când ***forța Hall***, $q\vec{E}_H$, compensează forța Lorentz $\vec{F} = q\left(\vec{v}_d \times \vec{B}\right)$, adică,

$$q\vec{E}_H + \vec{F} = 0. \tag{7.7.5}$$

După compensarea celor două forțe, purtătorii de sarcină se deplasează ca şi cum asupra lor ar acționa numai câmpul electric aplicat $\vec{E}$, iar traiectoriile lor redevin din nou lineare şi orientate pe direcția axei OX, astfel că vectorul $\vec{j}$ va fi din nou paralel cu câmpul aplicat $\vec{E}$. Câmpul electric rezultant din proba semiconductoare va fi,

$$\vec{E}' = \vec{E} + \vec{E}_H, \tag{7.7.6}$$

şi va forma un anumit unghi (θ_n sau θ_p, în funcție de natura purtătorilor de sarcină majoritari) cu axa OX (sau cu $\vec{j}$), aşa cum se arată în figurile 7.10c şi 7.10d. Din cele arătate mai sus rezultă că într-un semiconductor cu dimensiuni infinite, vectorul densității de curent, $\vec{j}$, se roteşte cu un anumit unghi (unghiul Hall) în raport cu direcția inițială, în timp ce într-un semiconductor cu dimensiuni finite este deviat vectorul intensității câmpului electric. În ambele cazuri vectorii $\vec{j}$ şi $\vec{E}'$ (sau $\vec{E}$) formează între ei un unghi θ (θ_n, pentru semiconductorii cu conducție electronică şi θ_p, pentru semiconductorii cu conducție de goluri), care se numeşte ***unghi Hall***. În cazul unui semiconductor de dimensiuni finite suprafețele echipotențiale sunt deviate față de poziția din absența câmpului magnetic cu un unghi θ, ceea ce duce la apariția unei diferențe de potențial între punctele care aparțin unui plan perpendicular pe vectorul $\vec{j}$. Această diferență de potențial va fi,

$$V_H = c \cdot E_H, \tag{7.7.7}$$

unde E_H este intensitatea câmpului Hall, iar c este dimensiunea probei pe direcția axei OZ. Mărimea V_H este cunoscută sub denumirea de ***diferență de potențial Hall*** sau, mai simplu, ***tensiune Hall***.

Prin măsurători experimentale, s-a arătat că $\vec{E}_H$ depinde de densitatea de curent $\vec{j}$, de inducția magnetică $\vec{B}$ şi de proprietățile fizice ale corpului solid, conform relației empirice,

$$\vec{E}_H = R \cdot (\vec{B} \times \vec{j}) = -R \cdot (\vec{j} \times \vec{B}), \tag{7.7.8}$$

unde coeficientul de proporționalitate R poartă denumirea de ***constanta Hall*** şi depinde numai de proprietățile fizice ale solidului. Din relația de definiție a câmpului Hall (7.7.5), rezultă imediat,

$$\vec{E}_H = -\frac{1}{q}\cdot\vec{F} = -\frac{1}{q}\cdot q\cdot\mu_d\cdot(\vec{E}\times\vec{B}) = -\mu_d\cdot(\vec{E}\times\vec{B})\,. \tag{7.7.9}$$

Pe de altă parte, având în vedere că $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, din relația (7.7.8) rezultă,

$$\vec{E}_H = -R\cdot\sigma\cdot(\vec{E}\times\vec{B}). \tag{7.7.10}$$

Din (7.7.9) şi (7.7.10) obținem imediat relația,

$$R\cdot\sigma = \mu_d\,. \tag{7.7.11}$$

de unde, pentru constanta Hall, rezultă,

$$R = \frac{\mu_d}{\sigma}\,\cdot \tag{7.7.12}$$

Dacă notăm concentrația electronilor sau golurilor cu N, atunci conductivitatea electrica va fi $\sigma = qN\mu_d$ şi deci, pentru constanta Hall din (7.7.12), rezultă,

$$R = \frac{1}{qN}\,\cdot \tag{7.7.13}$$

În cazul unui semiconductor cu conducție electronică când $q = -e$, iar $N = n_o$, unde n_0 este concentrația la echilibru termodinamic a purtătorilor de sarcină majoritari, pentru constanta Hall avem,

$$R_n = \frac{1}{(-e)\cdot n_o}\,\cdot \tag{7.7.14}$$

Pentru un semiconductor cu conducția de goluri ($q = +e$ şi $N = p_0$), în mod similar obținem,

$$R_p = \frac{1}{(+e)\cdot p_0}\,\cdot \tag{7.7.15}$$

Din relațiile (7.7.14) şi (7.7.15) ne putem convinge uşor că semnul constantei Hall este determinat de semnul purtătorilor de sarcină, iar constanta Hall este invers proporțională cu concentrația purtătorilor de sarcină majoritari. Astfel, prin determinarea semnului constantei Hall R se poate stabili semnul purtătorilor de sarcină şi deci tipul conducției electrice. Semnul lui R este cel al câmpului Hall, $\vec{E}_H$, sau al tensiunii Hall V_H. Unghiurile Hall, θ_n şi θ_p, se pot defini prin relațiile(Fig.7.11),

$$tg\theta_n = \frac{E_H}{E} = -\frac{R_n B \sigma_n E}{E} = -\mu_n E = -\frac{(-e)\cdot\langle\tau_n\rangle}{m_n^*}\cdot E = \frac{e\langle\tau_n\rangle}{m_n^*}\cdot E\,;$$
$$tg\theta_p = \frac{E_H}{E} = -\frac{R_p B \sigma_p E}{E} = -\mu_p E = -\frac{(+e)\cdot\langle\tau_p\rangle}{m_p^*}\cdot E = -\frac{e\langle\tau_p\rangle}{m_p^*}\cdot E\,. \qquad (7.7.16)$$

Într-un semiconductor cu conducție bipolară, valoarea constantei Hall depinde de caracteristicile purtătorilor de sarcină. Din cele prezentate mai sus rezultă că dacă mobilitățile purtătorilor de sarcină într-un semiconductor intrinsec sunt egale, atunci câmpul Hall va fi egal cu zero şi deci şi constanta Hall $R = 0$.

Constanta Hall este definită prin relația (7.7.8) ca fiind un coeficient de proporționalitate între câmpul Hall $\vec{E}_H$ şi produsul vectorial $(\vec{B}\times\vec{j})$, iar experimental se măsoară diferența de potențial Hall $V_H = E_H\cdot c$ şi intensitatea curentului care trece prin proba semiconductoare $I = j\cdot ac$ (Fig.7.11) şi deci ar fi mai comod să exprimăm constanta Hall sub forma,

$$R = \frac{E_H}{j\cdot B} = \frac{V_H\cdot a}{c\cdot\frac{I}{ac}\cdot B} = \frac{V_H\cdot a}{I\cdot B}\,. \qquad (7.7.17)$$

Dacă mărimile care intră în (7.7.17) sunt exprimate în unități ale Si (volt, metru, amper şi tesla), atunci constanta Hall se va exprima în m^3/C. În cazul, când se utilizează unitățile volt, centimetru, amper şi gauss, atunci R se va exprima în cm^3/C, adică,

$$R\left[\frac{cm^3}{C}\right] = 10^8\cdot\frac{V_H[V]\cdot a[cm]}{I[A]\cdot B[G]} \qquad (7.7.18)$$

B. TEORIA CINETICĂ A EFECTULUI HALL.

În analiza efectului Hall din paragraful anterior noi nu am ținut cont mecanismele de împrăştiere ale purtătorilor de sarcină. O analiză mai consistentă a acestui efect se poate realiza prin rezolvarea ecuației cinetice Boltzmann. În continuare noi ne propunem să rezolvăm ecuația cinetică Boltzmann în prezența câmpului electric $\vec{E} = (E, 0, 0)$ şi a câmpului magnetic $\vec{B} = (0, B, 0)$ în cadrul următoarelor ipoteze simplificatoare:

- Asupra purtătorilor de sarcină acționează forța Lorentz (7.7.2) cauzată de un ***câmp magnetic slab***;
- Proba semiconductoare de formă paralelipipedică este omogenă, are dimensiunile a, b, c, iar câmpurile $\vec{E}$ şi $\vec{B}$ sunt aplicate ca în figura 7.12;

- Semiconductorul are o structură de benzi energetice directe cu suprafețe izoenergetice sferice şi este nedegenerat.

Prin ***câmp magnetic slab*** vom înțelege câmpul magnetic în care timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină, τ, este mult mai mic decât perioada de rotație, T_c, după o orbită circulară în câmp magnetic, adică,

$$\tau(k) \ll T_c . \tag{7.7.19}$$

Aşa cum se ştie, frecvența ciclică de rotație în câmp magnetic a purtătorului de sarcină cu masa

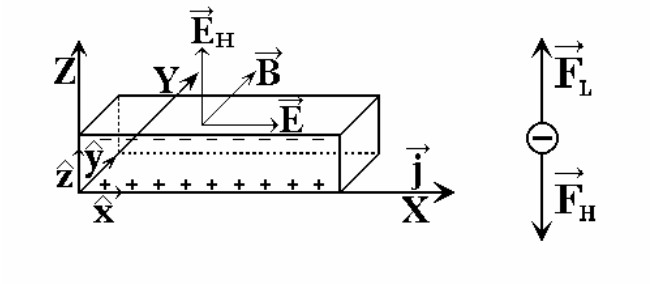


Fig.7.12. Reprezentarea schematică a efectului Hall.

efectivă m^*, pe o orbită circulară, este dată de relația,

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T_c} = \frac{e}{m^*} \cdot B . \tag{7.7.20}$$

Prin urmare, condiția de câmp magnetic slab (7.7.19), se poate scrie sub forma,

$$\tau \ll \frac{m^*}{e} \cdot \frac{2\pi}{B} \cdot \tag{7.7.21}$$

Ținând cont de faptul că $(e\tau / m^*)$ reprezintă mobilitatea purtătorilor de sarcină, rezultă că inegalitatea (7.7.21) se poate scrie sub forma,

$$\mu B \ll 1. \tag{7.7.22}$$

Această inegalitate este utilizată drept criteriu de câmp magnetic slab. În continuare, utilizând aproximația câmpurilor magnetice slabe şi uniforme, în cazul unui semiconductor omogen cu suprafețe izoenergetice sferice şi conducție bipolară, vom dezvolta teoria cinetică a efectului Hall. Pentru câmpuri magnetice slabe, când,

$$\left|\vec{b}_n\right| = \frac{e\tau_n}{m_n^*}B \ll 1; \qquad \left|\vec{b}_p\right| = \frac{e\tau_p}{m_n^*}B \ll 1\ , \tag{7.7.23}$$

din relațiile (7.4.15) şi (7.4.16) rezultă,

$$\vec{\chi}_n = \vec{a}_n + (\vec{b}_n \times \vec{a}_n); \qquad \vec{\chi}_p = \vec{a}_p + (\vec{b}_p \times \vec{a}_p)\ . \tag{7.7.24}$$

Utilizând condiția de semiconductor omogen $(\nabla_{\vec{r}} F_n = \nabla_{\vec{r}} F_p = 0)$ şi în absența unui gradient de temperatură $(\nabla_{\vec{r}} T = 0)$, din (7.4.13) şi (7.4.14), rezultă imediat,

$$\vec{a}_n = -\frac{e\hbar\tau_n}{m_n^*}\vec{E}; \qquad \vec{a}_p = \frac{e\hbar\tau_p}{m_p^*}\vec{E}\ . \tag{7.7.25}$$

Dacă introducem (7.7.25) în (7.7.24) şi ținem cont de (7.7.22), atunci funcțiile de distribuție la neechilibru pentru electroni şi goluri vor fi,

$$\begin{aligned} f_n(\vec{k}) &= f_n^0(E) + \frac{e\hbar\tau_n}{m_n^*}\cdot\left[\vec{k}\cdot\vec{E} + \frac{e\tau_n}{m_n^*}\vec{k}\cdot(\vec{B}\times\vec{E})\right]\cdot\frac{\partial f_n^0}{\partial E}; \\ f_p(\vec{k}) &= f_p^0(E) - \frac{e\hbar\tau_p}{m_p^*}\cdot\left[\vec{k}\cdot\vec{E} - \frac{e\tau_p}{m_p^*}\vec{k}\cdot(\vec{B}\times\vec{E})\right]\cdot\frac{\partial f_p^0}{\partial E}\ . \end{aligned} \tag{7.7.26}$$

Mai departe, să calculăm componenta electronică a curentului. Procedând la fel ca în cazul expresiei pentru conductivitatea electrică, se obține,

$$\vec{j}_n = -\frac{e^2\hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}}\cdot\int_{\Omega_B}\frac{\partial f_n^0}{\partial E}\cdot\left\{\tau_n\cdot(\vec{k}\cdot\vec{E}) + \frac{e\tau_n^2}{m_n^*}\vec{k}\cdot(\vec{B}\times\vec{E})\right\}\cdot\vec{k}d\tau_{\vec{k}}\ , \tag{7.7.27}$$

sau,

$$\vec{j}_n = \frac{e^2 n_0}{m_n^*}\vec{E}\cdot\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \tau_n e^{-\varepsilon}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon + \frac{e^3 n_0}{m_n^{*2}}(\vec{B}\times\vec{E})\cdot\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \tau_n^2 e^{-\varepsilon}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon\ . \tag{7.7.28}$$

Dacă facem notațiile,

$$<\tau_n> = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \tau_n e^{-\varepsilon}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon; \qquad <\tau_n^2> = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \tau_n^2 e^{-\varepsilon}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon, \tag{7.7.29}$$

şi ținem cont de faptul că mobilitatea electronilor este,

$$\mu_n = \frac{e < \tau_n >}{m_n^*}, \tag{7.7.30}$$

atunci, pentru densitatea curentului de electroni (7.7.28), obținem expresia,

$$\vec{j}_n = en_0\mu_n\vec{E} + \frac{< \tau_n^2 >}{< \tau_n >^2} \cdot en_0\mu_n^2 \cdot (\vec{B} \times \vec{E}) = en_0\mu_n\vec{E} + \gamma_n en_0\mu_n^2 \cdot (\vec{B} \times \vec{E}), \tag{7.4.31}$$

unde s-a utilizat notația,

$$\gamma_n = \frac{< \tau_n^2 >}{< \tau_n >^2} \cdot \tag{7.4.32}$$

În mod similar, pentru densitatea curentului de goluri, se obține expresia,

$$\vec{j}_p = ep_0\mu_p\vec{E} - \gamma_p ep_0\mu_p^2 \cdot (\vec{B} \times \vec{E}), \tag{7.7.33}$$

unde,

$$\gamma_p = \frac{< \tau_p^2 >}{< \tau_p >^2} \cdot \tag{7.7.34}$$

Dacă adunăm relațiile (7.7.31) şi (7.7.33), atunci pentru intensitatea curentului total rezultă formula,

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)\vec{E} - \gamma_n e \cdot \left(\frac{\gamma_p}{\gamma_n} p_0\mu_p^2 - n_0\mu_n^2 \right) \cdot (\vec{B} \times \vec{E}). \tag{7.7.35}$$

Coeficienții γ_n şi γ_p din această relație depind de mecanismul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină prin intermediul timpilor de relaxare $\tau_n(k)$ şi $\tau_p(k)$. În cazul împrăştierilor elastice, când $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ şi $E(k) = E(k')$ pentru orice mecanism de împrăştiere, este adevărată relația,

$$\frac{\gamma_p}{\gamma_n} = \frac{< \tau_p^2 >}{< \tau_n^2 >} \cdot \frac{< \tau_n >^2}{< \tau_p >^2} = 1. \tag{7.7.36}$$

Dacă facem notația $\gamma_n = \gamma_p = \gamma_H$ şi ținem cont de relația (7.7.36), atunci expresia densității de curent (7.7.35) se poate scrie sub forma,

$$\vec{j} = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)\vec{E} - \gamma_H e \cdot (p_0\mu_p^2 - n_0\mu_n^2) \cdot (\vec{B} \times \vec{E}). \tag{7.7.37}$$

Să presupunem că avem un cristal de formă paralelipipedică în care curentul curge pe direcția axei X

($j_X = j$, $j_Y = j_Z = 0$), iar câmpul magnetic este orientat pe direcția axei OY ($B_X = 0$, $B_Y = B$, $B_Z = 0$), ca în figura 7.11. Cum în prezența câmpului magnetic $\vec{E} = (E, 0, -E_H)$ rezultă că $(\vec{B} \times \vec{E}) = -BE_H \cdot \hat{x} - BE \cdot \hat{z}$, unde $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ sunt versorii axelor OX, OY şi respectiv, OZ (Fig.7.11). În aceste condiții relația (7.7.37) se poate descompune în două relații,

$$j_X = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)E + \gamma_H e \cdot (p_0\mu_p^2 - n_0\mu_n^2) \cdot BE_H = j \; ; \tag{7.7.38}$$

$$j_Z = -e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)E_H + \gamma_H e \cdot (p_0\mu_p^2 - n_0\mu_n^2) \cdot BE = 0. \tag{7.7.39}$$

Rezolvând sistemul format din ecuațiile (7.7.38) şi (7.7.39), în raport cu E_H, se obține,

$$E_H = \frac{\gamma_H}{e} \cdot \frac{p_0\mu_p^2 - n_o\mu_n^2}{(p_0\mu_p + n_0\mu_n)^2} \cdot (jB) = R(jB) \, . \tag{7.7.40}$$

De aici, pentru coeficientul Hall rezultă expresia,

$$R = \frac{\gamma_H}{e} \cdot \frac{(p_0\mu_p^2 - n_0\mu_n^2)}{(p_0\mu_p + n_0\mu_n)^2} \cdot \tag{7.7.41}$$

Aşa cum rezultă din această relație, coeficientul Hall depinde de mecanismul de împrăştiere. În continuare să găsim valoarea ***factorului Hall***, γ_H, din (7.7.41), pentru diferite mecanisme de împrăştiere. Într-adevăr, dacă timpul de relaxare este de forma $\tau = \tau_0 \cdot \varepsilon^r$, unde r este parametrul de împrăştiere, atunci,

$$< \tau > = \tau_0 \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2} + r\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \; ; \qquad < \tau^2 > = \tau_0^2 \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2} + 2r\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}, \tag{7.7.42}$$

şi deci factorul Hall va avea forma,

$$\gamma_H = \frac{< \tau^2 >}{< \tau >^2} = \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2} + 2r\right) \cdot \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{5}{2} + r\right)} \cdot \tag{7.7.43}$$

De exemplu, în cazul împrăştierilor pe fononii acustici şi impuritățile ionizate, când $r = -1/2$ şi $r = 3/2$ se obține $\gamma_H = 3\pi/8$ şi respectiv, $\gamma_H = 315\pi/512$. Pentru un semiconductor cu

conducție electronică, când $n_0 >> p_0$, din (7.7.41) rezultă,

$$R_n = -\frac{\gamma_H}{en_o}, \tag{7.7.44}$$

iar pentru un semiconductor cu conducție de goluri, când $p_0 >> n_0$, vom avea,

$$R_p = \frac{\gamma_H}{ep_0}. \tag{7.7.45}$$

Dacă ținem cont de faptul că mobilitățile de drift $\mu_n = -e < \tau_n > / m_n^*$ şi $\mu_p = e < \tau_p > / m_n^*$, conductivitățile $\sigma_n = -en_0\mu_n$ şi $\sigma_p = ep_0\mu_p$, atunci relațiile (7.7.44) şi (7.7.45) se pot scrie sub forma,

$$R_n\sigma_n = \mu_n\gamma_H = \mu_{nH} \quad \text{şi} \quad R_p\sigma_p = \mu_p\gamma_H = \mu_{pH}, \tag{7.7.46}$$

unde mărimile,

$$\mu_{nH} = \mu_n\gamma_H \quad \text{şi} \quad \mu_{pH} = \mu_p\gamma_H, \tag{7.7.47}$$

au dimensiunile mobilității şi poartă denumirea de ***mobilități Hall*** pentru electroni şi respectiv, pentru goluri. În cazul când timpul de relaxare nu depinde de energia purtătorilor de sarcină ($\tau_n = \text{const.}$ şi $\tau_p = \text{const.}$), rezultă, $\gamma_H = 1$ şi mobilitățile Hall coincid cu mobilitățile de drift ($\mu_{nH} = \mu_n$ şi $\mu_{pH} = \mu_p$).

7.7.2.EFECTUL GAUSS (MAGNETOREZISTIV).

În prezența câmpului magnetic, $\vec{B}$, are loc nu numai formarea unui unghi Hall între câmpul electric $\vec{E}$ şi vectorul intensității de curent $\vec{j}$, ci va avea loc şi o modificare a conductivității electrice. Efectul magnetorezistiv (sau Gauss) constă în variația rezistivității electrice a unui conductor, atunci când paralel sau perpendicular pe direcția de curentului electric, care străbate conductorul, este aplicat un câmp magnetic (efectul Gauss longitudinal sau transversal). Coeficientul magnetorezistiv este definit prin relația,

$$\gamma_G = \frac{\rho_B - \rho_0}{\rho_0 B^2} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0 B^2}, \quad \left[T^{-2} \right]. \tag{7.7.48}$$

În continuare vom analiza calitativ acest efect. Pentru început să presupunem ca dimensiunile geometrice ale conductorului sunt infinit de mari. În absența câmpului magnetic, purtătorii de sarcină străbat în intervalul de timp τ dintre două ciocniri un drum egal cu drumul liber mijlociu, ℓ_0, în direcția câmpului electric aplicat, $\vec{E}$. Dacă se aplică un câmp magnetic perpendicular, atunci

traiectoriile purtătorilor de sarcină se curbează şi purtătorii de sarcină străbat o distanță mai mică, ℓ, pe direcția câmpului electric (Fig.7.13). Acest fapt este echivalent cu micşorarea vitezei de drift, a mobilității μ şi deci şi a conductivității σ. Dacă avem în vedere figura 7.12a, atunci putem scrie,

$$\ell \cong \ell_0 \cos\theta \cong \ell_0\left(1-\frac{\theta^2}{2}\right) \cong \ell_0\left(1-\frac{\mu^2 B^2}{2}\right), \qquad (7.7.49)$$

deoarece în câmpuri magnetice slabe, unghiul Hall $tg\theta \cong \theta \cong \mu B << 1$. Din relația (7.7.49) rezultă imediat,

$$\Delta\ell = \ell_0 - \ell \cong \frac{\ell_0}{2}\cdot(\mu B)^2. \qquad (7.7.50)$$

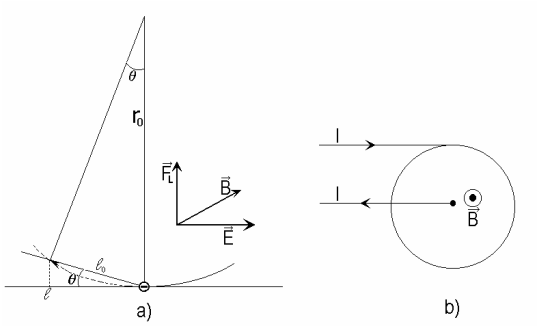


Fig.7.13. Micşorarea drumului liber mediu al purtătorilor de sarcină în prezența câmpului magnetic (a) şi acțiunea câmpului magnetic asupra densității de curent într-o probă semiconductoare sub formă de disc (b) (discul Corbino).

După cum se ştie, conductivitatea electrică în absența câmpului magnetic se poate exprima prin expresia,

$$\sigma_0 = \frac{n_0 e^2 \ell_0}{m^* v}, \qquad (7.7.51)$$

iar în prezența câmpului magnetic, prin expresia,

$$\sigma_B = \frac{n_0 e^2 \ell}{m^* v}\cdot \qquad (7.7.52)$$

Astfel, variația conductivității electrice în câmp magnetic va fi,

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_B = \frac{n_0 e^2}{m^* v}\cdot(\ell_0 - \ell) = \frac{n_0 e^2 \ell_0}{m^* v}\cdot\frac{(\mu B)^2}{2} = \sigma_0 \cdot \frac{1}{2}(\mu B)^2, \qquad (7.7.53)$$

şi deci putem scrie,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \cong \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{2}\cdot(\mu B)^2 \ . \qquad (7.7.54)$$

Dacă se ține cont de caracterul statistic al timpilor de relaxare sau al parcursurilor libere, atunci vom avea,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \mu^2 B^2 \ . \qquad (7.7.55)$$

Din această relație rezultă că în prezența câmpului magnetic rezistivitatea conductorului (metal sau semiconductor) creşte.

Dacă se consideră însă un semiconductor de dimensiuni finite (fig.7.11), atunci forța Hall va fi compensată în totalitate de forța Lorentz, iar traiectoriile purtătorilor de sarcină vor rămâne rectilinii şi deci efectul magnetorezistiv va fi nul.

În realitate lucrurile nu stau aşa deoarece noi nu putem vorbi decât de o compensare medie a forței Lorentz, cauzate de câmpul magnetic aplicat. Într-adevăr, ținând cont de faptul ca vitezele electronilor (sau golurilor) sunt diferite, rezultă că asupra particulelor, care au o viteză mai mare decât viteza medie, va acționa o forță Lorentz mai mare decât forța cauzată de câmpul Hall şi astfel vor fi deviate mai mult în direcția forței Lorentz. Dacă însă viteza particulelor este mai mică decât viteza medie atunci ele vor fi deviate de la traiectoria lor mai mult de forța Hall.

Prin urmare, datorită distribuției particulelor după viteze, atât particulele mai rapide cât şi cele mai lente vor contribui la creşterea rezistenței. Această creştere a rezistenței este mai slabă decât în cazul unui semiconductor cu dimensiuni infinite.

Efectul magnetorezistiv depinde de forma probei studiate. Comportarea unui semiconductor cu dimensiuni infinite se poate modela printr-o probă de forma unui disc, care poartă denumirea de ***discul Corbino*** (fig.7.13.b). În cazul acestui disc curentul este radial, iar purtătorii de sarcină vor fi deviați de câmpul magnetic aplicat normal pe disc într-o direcție normală pe raza discului şi nu se va realiza nici-o separare a purtătorilor de sarcină. În aceste condiții nu va avea loc o acumulare a purtătorilor de sarcină şi deci nu se va forma câmpul Hall.

În cazul când câmpul magnetic, $\vec{B}$, este paralel cu densitatea de curent, $\vec{j}$, noi nu vom observa nici-o variație a rezistenței. Cu toate acestea, la anumiți semiconductori se poate observa o variație a rezistivității, care este cauzată de forma complexă a suprafețelor izoenergetice.

Din măsurătorile de magnetorezistență se poate determina forma suprafețelor izoenergetice, valorile componentelor tensorului masei efective şi numărul extremelor din prima zonă Brillouin.

Valoarea efectului magnetorezistiv depinde de orientarea câmpurilor $\vec{B}$ şi $\vec{E}$, de forma geometrică a probei şi de orientarea probei față de direcțiile cristalografice principale.

7.7.3.EFECTUL ETTINGSHAUSEN.

Efectul Ettingshausen constă în apariția unui gradient de temperatură într-o direcție perpendiculară pe direcția câmpului magnetic, $\vec{B}$, şi a densității de curent, $\vec{j}$, care curge pe direcția câmpului electric $\vec{E}$ (Fig.7.14), adică,

$$\nabla_{\vec{r}} T = \gamma_E \cdot (\vec{j} \times \vec{B}), \qquad (7.7.56)$$

sau dacă $\vec{j} = (\, j\,,\ 0,\ 0\,)$, iar $\vec{B} = (\, 0, B, 0)$, atunci,

$$\frac{dT}{dz} = \gamma_E B j\,. \tag{7.7.57}$$

unde γ_E poartă denumirea de ***coeficientul cinetic Ettingshausen***. Efectul Ettingshausen are

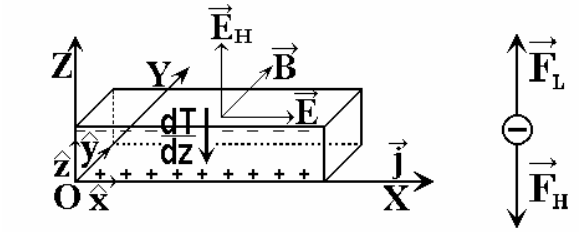


Fig.7.14. Reprezentarea schematică a efectului Etingshausen într-un semiconductor cu conducție electronică, când asupra electronilor mai rapizi acționează forța Lorentz, $\vec{F}_L = -e(\vec{v}_d \times \vec{B})$, care depășește forța Hall $\vec{F}_H = -e\vec{E}_H$. Electronii mai "calzi" se acumulează pe fața de sus a probei dând naștere gradientului de temperatură $\frac{dT}{dz}$, orientat în sensul opus la axei OZ.

aceeaşi cauză ca şi efectul magnetorezistiv, adică o acțiune diferită a câmpului Hall şi a componentei magnetice a forței Lorentz asupra purtătorilor de sarcină lenți sau rapizi.

Aşa cum s-a arătat în paragraful anterior, asupra purtătorilor de sarcină cu viteză mai mare decât viteza medie, componenta magnetică a forței Lorentz, $\vec{F} = q(\vec{v}_d \times \vec{B})$, va fi mai mare decât forța cauzată de câmpul Hall transversal, $q\vec{E}_H$, şi vor fi deviați pe direcția axei OZ, spre una din fețele probei. Pentru purtătorii de sarcină cu o viteză mai mică decât viteza medie, câmpul Hall va acționa mai puternic decât forța Lorentz şi vor fi deflectați spre fața opusă a probei, pe direcția axei OZ. Evident că, purtătorii de sarcină cu viteze mai mari, care s-au acumulat în regiunea de suprafață a probei, vor ceda o parte din energia cinetică rețelei cristaline şi această suprafață se va încălzi. Fața opusă a probei, pe care se acumulează purtătorii de sarcină se va răci deoarece ei vor primi energie de la rețeaua cristalină. Prin urmare, pe direcția axei OZ şi perpendicular atât pe câmpul magnetic, $\vec{B}$, cât şi pe câmpul electric, $\vec{E}$, în afară de câmpul Hall, $\vec{E}_H$, va apare şi un gradient de temperatură dT/dz (Fig.7.14).

7.7.4.EFECTUL NERNST SAU EFECTUL GALVANOMAGNETIC LONGITUDINAL.

Acest efect este, de asemenea, cauzat de acțiunea diferită a câmpului Hall şi a forței magnetice Lorentz asupra purtătorilor de sarcină care se mişcă cu viteze diferite. Într-adevăr, dacă ținem cont de relația care exprimă legătura dintre raza de curbură, r , viteza purtătorilor de sarcină,

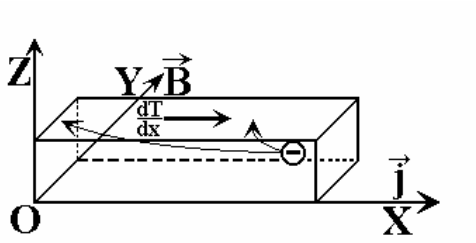


Fig.7.15. Reprezentarea schematică a efectului Nernst, într-un semiconductor cu conducție electronică. Gradientul de temperatură, dT/dx , care apare pe direcția axei OX, este cauzat de acțiunea diferită a câmpului Hall, $\vec{F}_H = -e\vec{E}_H$, şi a forței magnetice, $\vec{F}_L = -e(\vec{v}_n \times \vec{B})$, asupra electronilor cu viteze mai mici şi respectiv, mai mari decât viteza medie.

v_0 , şi inducția magnetică, B ,

$$r = \frac{m^* v_0}{eB}, \tag{7.7.58}$$

atunci putem constata uşor că purtătorii de sarcină mai lenți vor fi mai puternic răsuciți de câmpul magnetic decât cei mai rapizi. Datorită înclinării diferite a purtătorilor de sarcină "reci" şi "fierbinți" (Fig.7.15) se va schimba şi contribuția lor la energia transferată de câmpul electric, $\vec{E}$, de-a lungul axei OX. Purtătorii de sarcină mai rapizi ("fierbinți") se vor acumula spre capătul probei din direcția spre care se deplasează, iar acolo ei vor ceda energia suplimentară rețelei cristaline. Purtătorii de sarcină mai lenți ("reci"), datorită încetiniri lor de către câmpul magnetic, se vor acumula spre capătul opus al probei de unde vor prelua energie de la rețeaua cristalină, determinând răcirea lui. Astfel, în absența fluxului de energie pe direcția câmpului electric, $\vec{E}$, va apare un gradient de temperatură de-a lungul axei OX,

$$\frac{dT}{dx} = \gamma_N B^2 j, \tag{7.7.59}$$

unde γ_N poarta denumirea de ***coeficient cinetic Nernst***. Remarcăm faptul că semnul gradientului de temperatură din (7.7.59) nu depinde de polaritatea câmpului magnetic şi că se modifică numai odată cu schimbarea sensului curentului electric, $\vec{j}$. De aici rezultă că efectul Nernst, la fel ca şi efectul Gauss, nu depind de polaritatea câmpului magnetic, adică sunt efecte pare în raport cu inducția magnetică. Când se schimbă sensul câmpului magnetic se modifică atât semnul efectului Hall cât şi al efectului Ettingshausen (din aceste motive cele două efecte mai sunt numite şi ***efecte transversale*** sau ***efecte impare***) în timp ce semnul efectelor Gauss şi Nernst rămân neschimbate (aceste efecte mai sunt numite şi ***efecte longitudinale*** sau ***pare***).

Remarcăm, de asemenea, că efectele galvanomagnetice analiza-te pot fi grupate în ***efecte adiabatice*** şi ***efecte izotermice***. Se spune că un fenomen este adiabatic când corpul studiat nu schimbă energie cu mediul ambiant, iar el este numit izotermic dacă datorită schimbului de energie cu mediul ambiant nu apare nici-un gradient de temperatură pe direcțiile perpendiculare pe $\vec{B}$ sau $\vec{j}$.

7.8. FENOMENE TERMOMAGNETICE.

Numim efecte termomagnetice efectele care apar într-un corp solid atunci când este supus unui gradient de temperatură în prezența unui câmp magnetic. Apariția acestor efecte este determinată de interacțiunea purtătorilor de sarcină cu câmpul magnetic sau, mai concret, aceste efecte sunt cauzate de relația liniară care exista între forța Lorentz şi viteza unei particule.

7.8.1. EFECTUL RIGHI-LEDUC.

Efectul Righi-Leduc (sau efectul termomagnetic) constă în apariția unui gradient transversal de temperatură, $\frac{dT}{dz}$, în raport cu câmpul magnetic $\vec{B} = (0, B, 0)$ şi fluxul termic, $\nabla_x T = \frac{dT}{dx}$, pe direcția axei OX şi este un efect termic similar cu efectul Hall. Relația, care defineşte efectul Righi-Leduc, se poate scrie sub forma,

$$\frac{dT}{dz} = \gamma_{RL} B \cdot \frac{dT}{dx} , \qquad (7.7.60)$$

unde γ_{RL} este coeficientul cinetic al efectului. Aşa cum remarcam mai sus, efectul Righi-Leduc reprezintă analogul termic al efectului Hall, unde rolul jucat de câmpul electric extern, $\vec{E}$, este preluat de fluxul termic în direcția axei OX, $\nabla_x T = \frac{dT}{dx}$, iar în loc de câmpul Hall transversal, $\vec{E}_H$, apare gradientul transversal de temperatură, $\nabla_z T = \frac{dT}{dz}$. Mecanismul de apariție a efectului Righi-Leduc este determinat de faptul că purtătorii de sarcină rapizi (“fierbinți”) sunt deflectați pe direcția axei OZ, spre una din fețele probei, în timp ce purtătorii de sarcină mai lenți (“reci”) sunt deflectați spre fața

opusă a probei. Prin urmare, una din fețele probei se va încălzi, iar cealaltă se va răci. Semnul efectului Righi-Leduc este dat de natura purtătorilor de sarcină. Astfel, pentru un semiconductor cu conducție de goluri el va fi pozitiv, iar pentru un semiconductor cu conducție electronică va fi negativ.

7.8.2. EFECTUL MAGGI-RIGHI-LEDUC.

Efectul Maggi-Righi-Leduc constă în modificarea conductivității termice electronice pe direcția gradientului de temperatură datorită faptului că drumul liber mediu al purtătorilor de sarcină se micşorează pe direcția fluxului termic din cauza rotirii traiectoriilor de mişcare sub acțiunea forței Lorentz şi micşorarea vitezei purtătorilor de sarcină pe direcția gradientului de temperatură. Odată cu modificarea contribuției la fluxul termic a contribuției purtătorilor de sarcină "fierbinți" şi "reci" se va observa şi o schimbare a diferenței de temperatură pe direcția axei OX între capetele probei. Apariția unui gradient suplimentar de temperatură pe direcție axei OX se poate interpreta ca o modificare a conductivității termice a electronilor, χ_e, adică,

$$\frac{\Delta\chi_e}{\chi_e} = \frac{\chi_e(0)-\chi_e(B)}{\chi_e(0)} . \qquad (7.7.61)$$

Coeficientul Maggi-Righi-Leduc, γ_{MRL}, este definit cu ajutorul relației,

$$\gamma_{MRL} = \frac{\chi_e(0)-\chi_e(B)}{\chi_e(0)} \cdot \frac{1}{B^2} . \qquad (7.7.62)$$

7.8.3.EFECTUL NERNST-ETTINGSHAUSEN TRANSVERSAL.

Efectul Nernst-Ettingshausen transversal (sau efectul termogalvanomagnetic transversal) constă în apariția unui câmp electric transversal $E_{NE}^{\perp}$ (sau a unei diferențe de potențial transversale $V_{NE}^{\perp}$), care este perpendicular atât pe gradientul de temperatură, $\nabla_{\vec{r}}T = (\nabla_x T\ ,\ 0\ ,\ 0\ )$, cât şi pe câmpul magnetic aplicat $\vec{B} = (0, B, 0)$. Valoarea câmpului $E_{NE}^{\perp}$ depinde de gradientul de temperatură , $\nabla_{\vec{r}}T$, inducția magnetică $\vec{B}$ şi de proprietățile fizice ale probei, care sunt conținute în coeficientul cinetic Nernst-Ettingshausen, $\gamma_{NE}^{\perp}$, definit prin relația,

$$E_{NE}^{\perp} = \gamma_{NE}^{\perp} \nabla_x T \cdot B . \qquad (7.7.63)$$

Dacă dimensiunea probei pe direcția axei OZ este c, atunci, măsurând diferența de potențial $V_{NE}^{\perp} = c \cdot E_{NE}^{\perp}$, se poate determina coeficientul cinetic, $\gamma_{NE}^{\perp}$, cu ajutorul relației,

$$\gamma_{NE}^{\perp} = \frac{E_{NE}^{\perp}}{B \cdot \nabla_x T} = \frac{V_{NE}^{\perp}}{B \cdot \nabla_x T \cdot c} . \qquad (7.7.64)$$

Această relație este adevărată atâta timp cât prin probă nu circulă un curent pe direcția axei OX, adică $j_x = 0$. De aici rezultă că, pe direcția axei OX, curentul de difuzie (cauzat de gradientul de temperatură $\nabla_x T = \frac{dT}{dx}$) este compensat de curentul de drift (cauzat de câmpul termoelectric

$E_\alpha = \alpha \nabla_x T$). Cum curentul de difuzie, j_D^X, şi curentul de drift, j_E^X, au sensuri opuse rezultă că în prezența câmpului magnetic purtătorii de sarcină, care formează cele două componente ale curentului j_x, vor fi deflectați în sensuri opuse pe direcția axei OZ. Astfel, dacă notăm cu j_{NE}^Z componenta curentului pe direcția axei OZ, atunci ea este egală cu suma dintre componenta de difuzie j_D^Z şi componenta de drift j_E^Z, adică,

$$j_{NE}^Z = j_D^Z + j_E^Z \ . \tag{7.7.65}$$

Apariția acestei componente a curentului determină o acumulare de sarcini pe fețele probei care sunt perpendiculare pe direcția axei OZ, ceea ce duce la apariția unui câmp electric E_{NE}^Z, care determină compensarea curentului j_{NE}^Z, adică,

$$j_{NE}^Z + \sigma_B^Z E_{NE}^Z = 0 \,, \tag{7.7.66}$$

iar de aici obținem,

$$E_{NE}^Z = -\frac{j_{NE}^Z}{\sigma_B^Z} = -\frac{j_D^Z + j_E^Z}{\sigma_B^Z} \,, \tag{7.7.67}$$

unde σ_B^Z este conductivitatea în câmp magnetic pe direcția axei OZ. În cazul când se schimbă sensul câmpului magnetic, atunci, la fel ca în cazul efectului Hall, se modifică şi semnul câmpului E_{NE}^Z. Valoarea coeficientului cinetic, $\gamma_{NE}^{\perp}$, depinde de natura purtătorilor de sarcină. Pentru un gradient de temperatură dat, fluxurile termice ale purtătorilor de sarcină au acelaşi sens, adică sunt independente de natura purtătorilor de sarcină (electroni sau goluri), dar sensurile curenților vor fi diferite pentru electroni sau goluri. Pentru un semiconductor dat semnul coeficientul $\gamma_{NE}^{\perp}$ poate depinde de semnul valorii absolute mai mari a uneia din componentele curentului $(j_D^Z \text{ sau } j_E^Z)$. Calculele efectuate cu ajutorul ecuației cinetice Boltzmann arata că semnul câmpului E_{NE}^Z depinde de mecanismul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină.

7.8.4. EFECTUL NERNST-ETTINGSHAUSEN LONGITUDINAL.

Efectul Nernst-Ettingshausen longitudinal sau efectul termomagnetic longitudinal constă în apariția unui câmp electric longitudinal $E_{NE}^{\parallel}$ (sau a unei diferențe de potențial $V_{NE}^{\parallel}$) pe direcția gradientului de temperatură $\nabla_{\vec{r}} T = (\nabla_x T, 0, 0)$ în prezența câmpului magnetic $\vec{B} = (0, B, 0)$. Cum pe direcția axei OX, odată cu gradientul de temperatură ea naştere şi câmpul termoelectric $E_\alpha = \alpha \cdot \nabla_x T$, apariția unui câmp electric suplimentar, în prezența câmpului magnetic $\vec{B}$, în aceeaşi direcție, este echivalentă cu modificarea câmpului termoelectric E_α, în prezența câmpului magnetic pe direcția axei OY.

Efectul Nernst-Ettingshausen longitudinal se poate caracteriza cu ajutorul coeficientului $\gamma_{NE}^{\parallel}$, definit prin relația,

$$E_\alpha(B) - E_\alpha(0) = \left[\alpha(B) - \alpha(0)\right]\cdot \nabla_x T = \gamma_{NE}^{\parallel}\,\alpha(0)\cdot B^2 \cdot \nabla_x T\,, \quad (7.7.68)$$

de unde se obține,

$$\gamma_{NE}^{\parallel} = \frac{\alpha(B)-\alpha(0)}{\alpha(0)}\cdot\frac{1}{B^2} = \frac{1}{B^2}\cdot\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}\,.$$

Mecanismul fizic al efectului Nernst-Ettingshausen longitudinal se poate înțelege uşor dacă avem în vedere faptul că în prezența câmpului magnetic $\vec{B} = (0, B, 0)$ se modifică rolul jucat de purtătorii de sarcină rapizi şi lenți.

Tabelul 7.2.

Fenomene galvanomagnetice	Definirea coeficienților cinetici	Fenomene termomagnetice	Definirea coeficienților cinetici
Efectul Hall: constă în apariția unui câmp electric transversal E_H; $(j_z = \nabla_x T = 0)$.	$R = \frac{E_H}{j\cdot B}$	**Efectul Righi-Leduc:** constă în apariția unui gradient de temperatură transversal $\nabla_z T$; $(\vec{j} = 0)$.	$\gamma_{RL} = \frac{\nabla_z T}{B\cdot\nabla_x T}$
Efectul magnetorezistiv (Gauss): constă în variația rezistivității şi apariția unei diferențe de potențial ΔV_x; $(j_z = \nabla_x T = 0)$.	$\gamma_G = \frac{\rho(B)-\rho(0)}{\rho(0)\cdot B^2}$	**Efectul Maggi-Righi-Leduc**: constă în modificarea conductibilității termice şi variația gradientului longitudinal de temperatură $\Delta(\nabla_x T)$; $(\vec{j} = 0)$.	$\gamma_{MRL} = \frac{\chi_e(0)-\chi_e(B)}{\chi_e(0)\cdot B^2}$
Efectul Ettingshausen: Constă în apariția unui gradient de temperatură transversal $\nabla_z T$ $(j_z = \nabla_x T = 0)$.	$\gamma_E = \frac{\nabla_z T}{j\cdot B}$	**Efectul Nernst-Ettingshausen transversal**: constă în apariția unui câmp electric transversal $E_{NE}^{\perp}$; $(\vec{j} = 0)$.	$\gamma_{NE}^{\perp} = \frac{E_{NE}^{\perp}}{B\cdot\nabla_x T}$
Efectul Nernst: constă în apariția unui gradient de temperatură longitudinal $\nabla_x T$; $(j_x = 0)$.	$\gamma_N = \frac{\nabla_x T}{j\cdot B^2}$	**Efectul Nernst-Ettingshausen longitudinal**: constă în apariția unui câmp electric longitudinal şi variația $\Delta(E_\alpha)$ câmpului termoelectric; $(\vec{j} = 0)$.	$\gamma_{NE}^{\parallel} = \frac{\alpha(B)-\alpha(0)}{\alpha(0)\cdot B^2}$
Observație. Efecte izotermice $\nabla_z T = 0$**; efecte adiabatice: fluxul termic pe direcția axei OZ** $J_z = 0$**; câmpul magnetic aplicat** $\vec{B} = (0, B, 0)$.			

Astfel, în absența câmpului magnetic, forța termoelctromotoare este determinată de diferența dintre componentele vitezelor purtătorilor de sarcină rapizi şi lenți pe direcția gradientului de temperatură. În prezența câmpului magnetic aceste componente se vor modifica, iar această modificare va depinde de unghiul Hall şi deci de timpul de relaxare τ. De exemplu, în

semiconductorii cu conducție electronică, dacă τ se micşorează odată cu creşterea energiei electronilor (cazul împrăştierilor pe fononii acustici, când $\tau = \tau_0 E^{-1/2}$), atunci $\alpha(B) > \alpha(0)$, iar dacă τ creşte odată cu energia electronilor (ca în cazul împrăştierilor pe impuritățile ionizate, când $\tau = \tau_o E^{3/2}$), atunci $\alpha(B) < \alpha(0)$. Caracterul modificării forței termoelectromotoare, în funcție de mecanismul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină, în cazul semiconductorilor cu conducție de goluri este similar.

În Tabelul 7.2 sunt sistematizate condițiile de observare a efectelor galvanomagnetice şi termomagnetice şi sunt prezentate relațiile care definesc coeficienții cinetici.

CAPITOLUL VIII

INTERACȚIUNEA RADIAȚIEI ELECTROMAGNETICE CU SOLIDUL.

În acest capitol vom analiza interacțiunea radiației electromagnetice cu solidul. După o prezentare generală a teoriei macroscopice a interacțiunii luminii cu solidul noi vom discuta o serie de aspecte ale acestei interacțiuni care pot furniza informații interesante, iar uneori unice, cu privire la proprietățile fononilor, excitațiile elementare ale electronilor liberi sau cu privire la excitațiile electronilor în solid. Toate aceste informații au făcut posibilă descoperirea laserului în anul 1960, care a impulsionat cercetările din acest domeniu.

În dezvoltarea conceptelor fundamentale din acest capitol noi vom presupune că lungimea de unda a radiației luminoase este mult mai mare decât distanța interatomică $(\lambda \gg a)$. Mai mult, dacă presupunem că dimensiunile probei sunt mult mai mari decât lungimea de undă a radiației incidente atunci noi putem neglija fenomenele de suprafață, iar interacțiunea radiației electromagnetice cu solidul, mediată pe un număr foarte mare de celule unitare, conduce la rezultatul că atât lungimea de undă a radiației luminoase, λ, cât şi vectorul de undă, $\vec{q}$ $(q = 2\pi/\lambda)$, sunt definite corect în solid (aproximația mediului continuu). În mod similar, multe alte excitații importante, care au loc în corpul solid, cuprind un număr mare de celule unitare şi deci vor avea un vector de undă bine definit.

Cum lungimea de undă a radiației incidente este mult mai mare decât dimensiunea lineară a celulei unitare rezultă că proprietățile optice ale corpului solid ar putea fi descrise cu ajutorul constantelor optice macroscopice obişnuite, ca de exemplu, indicele de reflexie şi coeficientul de absorbție. Utilizând ecuațiile lui Maxwell noi vom vedea cum aceste constante, care depind de frecvența radiației electromagnetice, pot fi exprimate prin alți parametri macroscopici, ca de exemplu, constanta dielectrică optică şi conductivitatea optică.

8.1. POLARIZAREA DIELECTRICĂ ÎN CÂMPURI OSCILANTE.

În continuare vom presupune că solidul este, pe ansamblu, neutru din punct de vedere electric. Cu toate acestea, orice corp solid este format din atomi sau molecule care la rândul lor sunt constituite din nucleele cu sarcini pozitive şi electronii cu sarcini negative. Dacă se aplică un câmp electric de intensitate $\vec{E}$, atunci particulele de sarcini diferite se vor deplasa în sensuri opuse dând naştere unui moment dipolar electric. Diferite sarcini electrice, ca de exemplu electronii de legătură, electronii de conducție, electronii impurităților, etc. se vor deplasa pe diferite distanțe, dar efectul net

al acestor deplasări se manifestă prin apariția polarizării care reprezintă ***momentul dipolar electric***, raportat la unitatea de volum, adică,

$$\vec{P} = \frac{\vec{\mu}}{\Omega_c} = \frac{\int \rho \vec{u} dxdydz}{\Omega_c} = \frac{\sum_i n_i q_i \vec{u}_i}{\Omega_c}, \qquad (8.1.1)$$

unde Ω_c este volumul celulei elementare, ρ este densitatea de sarcină electrică, $\vec{u}$ este deplasarea sarcinii sub acțiunea câmpului electric $\vec{E}$, iar integrarea se face pe volumul unei celule unitare. Aşa cum se observă din (8.1.1) noi am definit vectorul de polarizare $\vec{P}$ cu ajutorul numărului n_i de sarcini discrete q_i din fiecare celulă unitară, care suportă deplasarea $\vec{u}_i$ sub acțiunea câmpului electric $\vec{E}$. Ultima definiție pare a fi mai apropiată de realitate dar ambele definiții exprimă momentul dipolar raportat la unitatea de volum. În general, momentul electric dipolar se poate reprezenta sub forma unei serii de puteri după câmpul electric $\vec{E}$, adică,

$$\vec{P} \cong \chi \vec{E} + \beta \vec{E}^2 + \gamma \vec{E}^3 + \cdots,$$

dar noi vom utiliza numai primul termen când $\vec{P} \sim \vec{E}$, deoarece pentru câmpurile electrice normale (până la $10^4 V/cm$) termenii de ordin superior pot fi neglijați. Utilizarea laserilor de putere mare au permis investigarea efectelor neliniare induse de termenii de ordin superior. Dacă considerăm numai termenul linear, atunci ***susceptibilitatea electrică*** χ, care leagă mărimile $\vec{P}$ şi $\vec{E}$, se defineşte prin relația,

$$\vec{P} = \chi \vec{E}. \qquad (8.1.2)$$

În cazul când se aplică un câmp electric variabil, atunci fiecărei sarcini elementare i se poate asocia viteza $\dot{\vec{u}}(\dot{\vec{u}} = \partial \vec{u} / \partial t)$ şi astfel se poate defini densitatea de curent $\vec{j}$ prin relația,

$$\vec{j} = \frac{\int \rho \dot{\vec{u}} dxdydz}{\Omega_c} \equiv \frac{\sum_i n_i q_i (\partial \vec{u} / \partial t)}{\Omega_c} \equiv \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}. \qquad (8.1.3)$$

Din teorema lui Gauss rezultă că legătura dintre câmpul electric macroscopic $\vec{E}$ şi vectorul polarizării $\vec{P}$, este dată de relația,

$$\nabla \cdot \vec{E} = -4\pi \nabla \cdot \vec{P}. \qquad (8.1.4)$$

Acest rezultat conduce la definirea unei noi mărimi, $\vec{D}$, care se numeşte ***deplasare electrică*** sau ***inducție electrică,***

$$\vec{D} \equiv \vec{E} + 4\pi\vec{P} \; ; \; \nabla \cdot \vec{D} = 0 . \tag{8.1.5}$$

În aproximația câmpurilor electrice slabe, când $\vec{P} \sim \vec{E}$ şi $\vec{D} \sim \vec{E}$ se poate defini constanta dielectrică ε prin relația,

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} , \tag{8.1.6}$$

Din (8.1.2), (8.1.5) şi (8.1.6) rezultă,

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi . \tag{8.1.7}$$

Mărimea ε definită prin această relație reprezintă ***constanta dielectrică*** a unui mediu izotrop fată de vid şi din aceste motive se mai numeşte ***constanta dielectrică relativă***. Un alt aspect interesant cu privire la inducția electrică $\vec{D}$ constă în faptul că în general

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon\vec{E}) = 4\pi\rho_{ext} ,$$

în timp ce câmpul electric $\vec{E}$ este legat de densitatea totală de sarcină $\rho = \rho_{ext} + \rho_{ind}$ prin relația,

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho,$$

unde ρ_{ind} este sarcina indusă de ρ_{ext}. Conductivitatea electrică σ este determinată de intensitatea câmpului electric $\vec{E}$ prin legea lui Ohm,

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}. \tag{8.1.8}$$

Mărimile şi relațiile de mai sus sunt definite în sistemul de unități CGS. În cadrul sistemului internațional de unități (SI) vom avea

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \varepsilon\varepsilon_0\vec{E} \qquad \text{şi} \qquad \nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon\varepsilon_0\vec{E}) = \rho_{ext} ,$$

iar,

$$\nabla \cdot (\varepsilon_0\vec{E}) = \rho \qquad \text{şi} \qquad \vec{P} = \chi\varepsilon_0\vec{E} .$$

Legea lui Ohm se scrie la fel în ambele sisteme de unități. In acest capitol vom utiliza sistemul de unități CGS. Pentru a obține rezultatele în SI este suficient să înlocuim 4π cu $1/\varepsilon_0$.

Ținând cont de faptul că mărimile χ, ε şi σ sunt nişte "parametri" care leagă doi vectori (tensori de rangul întâi) rezultă că ele vor fi nişte tensori de rangul doi. Se poate însă arăta că în cazul cristalelor cu simetrie cubică componentele diagonale ale tensorilor χ,ε şi σ sunt diferite de zero şi egale între ele în timp ce elementele nediagonale sunt egale cu zero. În aceste condiții

χ, ε şi σ se transformă în mărimi scalare iar cristalul este izotrop optic. De exemplu, dacă radiația luminoasă se propagă de-a lungul unei axe principale, atunci problema propagării este într-adevăr o problemă unidimensională. În acest capitol vom analiza numai cazul cristalelor cubice, când tensorii χ, ε şi σ se transformă în mărimi scalare.

Mai departe, vom analiza situația când asupra cristalului acționează o forță (de exemplu câmpul electric aplicat) care variază în timp. La frecvențe foarte mici polarizarea $\vec{P}$ se adaptează valorilor instantanee ale câmpului electric. Pe măsură ce frecvența ciclică ω creşte, unele din sarcinile q_i, care contribuie la valoarea lui $\vec{P}$ din (8.1.1), nu vor mai putea urmări câmpul electric aplicat. De exemplu, este de aşteptat ca electronii din cristal să poată urmări oscilațiile câmpului

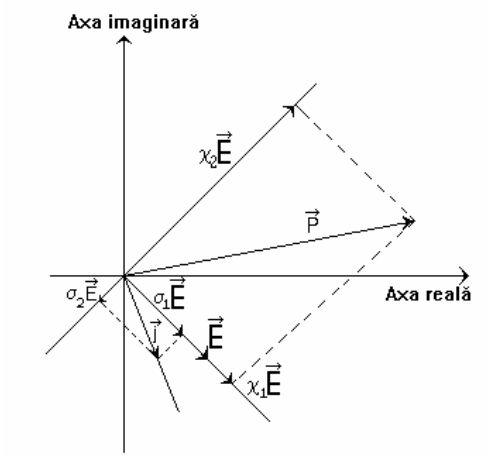


Fig.8.1. Reprezentarea schematică în planul complex a mărimilor $\vec{P}$, $\vec{E}$ şi $\vec{j}$.

electric până la frecvențe mult mai mari decât nucleele. Astfel, la frecvențe ω foarte slabe, atât electronii cât şi nucleele se pot deplasa în câmpul electric $\vec{E}$ şi vor contribui la $\vec{P}$ şi χ. La frecvențe ω mai înalte mişcarea nucleelor devine mult mai lentă şi numai electronii vor putea fi deplasați de $\vec{E}$ şi vor contribui esențial la $\vec{P}$ şi χ. De fapt, studiul în funcție de frecvența ω a mărimilor χ (sau a mărimilor ε şi σ) este foarte util pentru a înțelege exact care sunt particulele care contribuie la polarizarea $\vec{P}$.

Din cele discutate mai sus rezultă că între mărimile $\vec{P}$ şi $\vec{E}$ va exista un defazaj (Fig.8.1) şi pentru a analiza acest fenomen vom proceda aşa cum se procedează de regulă şi anume vom considera constanta de proporționalitate dintre câmpurile $\vec{P}$ şi $\vec{E}$ ca fiind o mărime complexă, adică,

$$\vec{P} = \chi\vec{E} = (\chi_1 + i\chi_2)\vec{E}\,, \tag{8.1.9}$$

unde χ_1 este ***susceptibilitatea reală*** iar χ_2 este ***susceptibilitatea imaginară***. Din relația (8.1.9) se poate observa că o parte din polarizare, $\chi_1\vec{E}$, este în fază cu câmpul electric $\vec{E}$ iar o altă parte, $\chi_2\vec{E}$, este defazată de câmpul electric aplicat $\vec{E}$ cu unghiul $\pi/2$. Raportul dintre cele două componente ale polarizării este dat de χ_1 / χ_2. În general, dacă considerăm o variație sinusoidală (de forma $\exp(-i\omega t)$) a câmpului electric, atunci putem scrie,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{q}\cdot\vec{r} - i\omega t)]\,. \tag{8.1.10}$$

Câmpul electric actual este dat numai de partea reală a mărimilor complexe. De exemplu, fluxul energetic asociat cu acest câmp va avea ca factor mărimea, $\vec{E}^2 = \vec{E}_0^2 \cos^2(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)$, adică pătratul părții reale din (8.1.10). Medierea în timp a mărimii $\vec{E}^2$, notată cu $<\vec{E}^2>$, este tocmai $\vec{E}_0^2/2$. Mai general, se poate arăta că medierea în timp a produsului dintre părțile reale a doi vectori arbitrari, care variază fiecare după o lege de forma $\exp(-i\omega t)$, este jumătate din partea reală a produsului dintre un vector şi celălalt vector complex-conjugat. Astfel putem scrie relațiile,

$$<\mathrm{Re}(\vec{A})\cdot\mathrm{Re}(\vec{B})> = \frac{1}{2}\mathrm{Re}(\vec{A}\cdot\vec{B}^*) = \frac{1}{2}\mathrm{Re}(\vec{A}^*\cdot\vec{B})\,. \tag{8.1.11}$$

În timp ce $\vec{P}$, $\vec{E}$ şi $\vec{j}$ sunt mărimi fizice observabile, mărimile χ, ε şi σ nu sunt mărimi fizice observabile şi reprezintă doar nişte relații între mărimile observabile, exprimând numai valorile şi defazajul unora în raport cu altele. Astfel, atât părțile reale cât şi cele imaginare, aşa cum rezultă din (8.1.9), sunt semnificative.

La fel ca în cazul susceptibilității electrice se poate introduce constanta dielectrică complexă conform relației,

$$\vec{D} \equiv \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \varepsilon\vec{E} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)\vec{E}. \tag{8.1.12}$$

Remarcăm faptul că mărimile complexe ε şi χ nu sunt independente deoarece din $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ rezultă,

$$\varepsilon_1 = 1 + 4\pi\chi_1 \quad \text{şi} \quad \varepsilon_2 = 4\pi\chi_2\,. \tag{8.1.12}$$

Conductivitatea electrică complexă se poate defini cu ajutorul relației,

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} = (\sigma_1 + i\sigma_2)\vec{E}\,. \tag{8.1.13}$$

Ținând cont de relația (8.1.3), putem scrie,

$$\vec{j} = -i\omega\vec{P} = -i\omega\chi\vec{E} = (\omega\chi_2 - i\omega\chi_1)\vec{E}\,. \tag{8.1.14}$$

Astfel, din relațiile (8.1.12), (8.1.13) şi (8.1.14), rezultă,

$$\begin{aligned} &\sigma_1 = \omega\chi_2; && \sigma_2 = -\omega\chi_1; \\ &\sigma_1 = \omega\varepsilon_2/4\pi; && \sigma_2 = -\omega(\varepsilon_1 - 1)/4\pi. \end{aligned} \tag{8.1.15}$$

Aceste relații sunt exprimate în sistemul de unități CGS. In SI ele vor avea forma,

$$\begin{aligned} &\sigma_1 = \omega\chi_2\varepsilon_0; && \sigma_2 = -\omega\chi_1\varepsilon_0; \\ &\sigma_1 = \omega\varepsilon_2\varepsilon_0; && \sigma_2 = -\omega(\varepsilon_1 - 1)\varepsilon_0. \end{aligned} \tag{8.1.16}$$

În figura 8.1 sunt reprezentate în planul complex mărimile care au fost analizate mai sus. Mărimile fizice măsurabile sunt date de proiecțiile vectorilor $\vec{P}$, $\vec{E}$ şi $\vec{j}$ pe axa reală. Defazajul dintre $\vec{E}$ şi $\vec{P}$ este arbitrar şi depinde de valorile susceptibilității χ, în timp ce unghiul dintre $\vec{j}$ şi $\vec{P}$ este întotdeauna egal cu $\pi/2$, aşa cum rezultă din relația (8.1.3) sau (8.1.14).

8.2. PROPAGAREA UNDELOR ELECTROMAGNETICE ÎN CRISTALE.

Interacțiunea radiației electromagnetice cu solidul poate fi caracterizată prin constantele optice (n-indicele de refracție, κ – coeficientul de extincție sau indicele de absorbție, α – coeficientul de absorbție şi R-coeficientul de reflexie). In prezența sarcinilor externe ($\rho_{ext} \neq 0$), pentru un mediu izotrop şi omogen, caracterizat prin permitivitatea dielectrică ε şi permeabilitatea magnetică μ, ecuațiile lui Maxwell în cele două sisteme de unități au forma,

(CGS)	(SI)
$\nabla\times\vec{H} = \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{j};$	$\nabla\times\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{j};$
$\nabla\times\vec{E} = -\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial\vec{B}}{\partial t};$	$\nabla\times\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t};$
$\nabla\cdot\vec{B} = 0;$	$\nabla\cdot\vec{B} = 0;$
$\nabla\cdot\vec{D} = 4\pi\rho_{ext}.$	$\nabla\cdot\vec{D} = \rho_{ext}.$

(8.2.1)

Relațiile dintre inducția magnetică $\vec{B}$, intensitatea câmpului magnetic $\vec{H}$ şi magnetizarea $\vec{M}$, în sistemul de unități CGS, au forma,

$$\begin{aligned} &\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} = (1 + 4\pi\chi_m)\vec{H} = \mu\vec{H}; \\ &\vec{M} = \chi_m\vec{H}; \\ &\mu = 1 + 4\pi\chi_m, \end{aligned} \qquad (8.2.2a)$$

unde χ_m este susceptivitatea magnetică, iar μ este permeabilitatea magnetică absolută. În sistemul de unități SI, relațiile (8.2.2a), se pot scrie sub forma,

$$\begin{aligned} &\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \mu_0\vec{M} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu\vec{H}; \\ &\vec{M} = \chi_m\vec{H}; \\ &\mu = \mu_0(1 + \chi_m), \end{aligned} \qquad (8.2.2b)$$

unde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ este permeabilitatea magnetică a vidului.

În absența unei surse de sarcină sau curent din exterior ($\rho_{ext} = 0;\ \vec{j} = 0$) şi, în ipoteza că soluțiile ecuațiilor lui Maxwell au forma unor unde plane monocromatice cu vectorul de undă $\vec{q}$, putem scrie,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)]; \quad \vec{H} = \vec{H}_0 \exp[i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)]. \qquad (8.2.3)$$

Introducând (8.2.3) în ecuațiile lui Maxwell (8.2.1) şi observând că $\partial/\partial t$ introduce factorul $-i\omega$, iar operatorul ∇ aduce factorul $i\vec{q}$, obținem,

$$\begin{aligned} &\vec{q}\cdot\vec{D} = \varepsilon\vec{q}\cdot\vec{E} = 0; \qquad &&\vec{q}\cdot\vec{H} = 0; \\ &\vec{q}\times\vec{E} = (\omega/c)\vec{H}; \qquad &&\vec{q}\times\vec{H} = -(\omega/c)\varepsilon\vec{E}. \end{aligned} \qquad (8.2.4)$$

Aşa cum se poate observa din (8.2.4), rezultă că unda electromagnetică este transversală deoarece $\vec{q}\cdot\vec{E} = 0$ şi $\vec{q}\cdot\vec{H} = 0$. Dacă ținem cont de egalitatea,

$$\vec{q}\times\vec{q}\times\vec{E} = \vec{q}(\vec{q}\cdot\vec{E}) - (\vec{q}\cdot\vec{q})\vec{E},$$

putem elimina câmpul electric $\vec{E}$ din (8.2.4), obținând relația de dispersie,

$$\vec{q}x\vec{q} = q^2 = \varepsilon(\omega/c)^2. \qquad (8.2.5)$$

Această relație, în unități Si, are forma $q^2 = \varepsilon\varepsilon_0\mu_o\omega^2$. În optică se obişnuieşte ca în loc de vectorul de undă complex,

$$\vec{q} = \vec{q}_1 + i\vec{q}_2,$$

să se utilizeze indicele de refracție complex, definit cu ajutorul relației,

$$n \equiv q(c/\omega) = n_1 + in_2. \tag{8.2.6}$$

Pentru domeniul frecvențelor unde ε (şi n) este real, vectorul de undă este real şi are mărimea $q = \varepsilon^{1/2}(\omega/c)$ iar $n_1 = \varepsilon^{1/2}$. În general, atât ε cât şi q, sunt mărimi complexe iar relația de dispersie (8.2.5) se poate scrie sub forma,

$$(c/\omega)^2(\vec{q}_1{}^2 - \vec{q}_2{}^2 + 2i\vec{q}_1\vec{q}_2) = \varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = n^2 = (n_1 + in_2)^2. \tag{8.2.7}$$

Pentru cristalele izotrope sau cubice, vectorii $\vec{q}_1$ şi $\vec{q}_2$ sunt paraleli şi, fără să restrângem generalitatea, vom presupune că sunt orientați pe direcția axei z. Astfel, din (8.2.5) şi (8.1.12) rezultă,

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2; \qquad \varepsilon_2 = 2n_1n_2 = 4\pi\sigma_1/\omega, \tag{8.2.8}$$

de unde se obține imediat,

$$\begin{aligned} n_1^2 &= \frac{1}{2}\cdot[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1]; \\ n_2^2 &= \frac{1}{2}\cdot[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1]. \end{aligned} \tag{8.2.9}$$

În SI, ε_1 din (8.2.8) are aceeaşi formă, în timp ce $\varepsilon_2 = \sigma_1/\varepsilon_0\omega$. Utilitatea introducerii indicelui de refracție complex rezultă imediat dacă exprimăm dependența spațială a câmpului electromagnetic în funcție de n_1 şi n_2 sub forma,

$$\exp(iqz) = \exp[i(\omega/c)n_1z)]\cdot\exp[-(\omega/c)n_2z]. \tag{8.2.10}$$

Componenta imaginară a indicelui de refracție, n_2, determină o atenuare spațială a undei electromagnetice, în timp ce componenta reală determină viteza de fază. Coeficientul de atenuare (de absorbție) a intensității I, a radiației electromagnetice, se defineşte cu ajutorul relației,

$$\alpha \equiv -\frac{1}{I}\cdot\frac{dI}{dz} \quad \text{sau} \quad I(z) = I(0)\exp[-\alpha z], \tag{8.2.11}$$

şi, ținând cont de faptul că intensitatea este proporțională cu pătratul câmpurilor, rezultă imediat,

$$\alpha = 2\omega n_2 / c \ , \tag{8.2.12a}$$

şi, ținând cont de (8.2.6), avem

$$\sigma_1 = n_1 \alpha c / 4\pi . \tag{8.2.12b}$$

care în SI are forma, $\sigma_1 = n_1 \alpha c \varepsilon_0$.

Să observăm că undele sunt atenuate atâta timp cât $n_2 > 0$. Acest lucru înseamnă $\varepsilon_2 > 0$ şi $\sigma_1 > 0$ şi deci în acest caz are loc o pierdere de putere a fascicolului atenuat. Dar, aşa cum vom vedea mai departe, este posibilă şi situația când $n_2 > 0$, iar $n_1 = 0$, astfel că $\varepsilon_2 = \sigma_1 = 0$. În acest caz are loc o atenuare a fascicolului dar nu are loc o pierdere de putere. Acest lucru se întâmplă când unda incidentă este atenuată prin reflexie şi nu prin pierdere de putere.

Relația de dispersie (8.2.5) este foarte importantă deoarece leagă parametrii optici macroscopici (componentele $\vec{q}_1$ şi $\vec{q}_2$ ale lui $\vec{q}$) de mărimile care por fi calculate prin teoria microscopică (componentele ε_1 şi ε_2 ale lui ε). Un exemplu foarte bun în acest sens, aşa cum vom vedea în continuare, îl constituie oscilatorul lui Lorentz pentru teoria clasică a absorbției şi dispersiei luminii.

Una din metodele experimentale utile pentru determinarea dependenței de frecvență a constantelor optice constă în a măsura coeficientul de reflexie în funcție de frecvența radiației incidente. Ecuațiile lui Fresnel dau valorile amplitudinilor câmpurilor electromagnetice reflectate şi refractate ale undelor la interfața de separare a două medii diferite. Dacă planul de separare este z=0, atunci componentele tangențiale ale câmpurilor electrice şi magnetice trebuie sa fie continue la trecerea prin punctele z=0. Pentru incidența normală pe planul de separare, raportul dintre câmpul electric E_r al undei reflectate şi cel al câmpului electric incident E_i este,

$$r = \frac{E_r}{E_j} = \frac{n_c - n_a}{n_c + n_a} , \tag{8.2.13}$$

unde n_c şi n_a sunt indicii de refracție ai mediului care reflectă (cristalul cu $n_c = n_1 + in_2$) şi respectiv, ai mediului în care undele incidente şi cele reflectate sunt măsurate (de regulă aerul, pentru care $n_a = 1$). Reflectivitatea, care se măsoară în cazul incidenței normale, este definită prin relația,

$$R = r \cdot r^* = |r|^2 = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} . \tag{8.2.14}$$

Dacă se măsoară coeficientul de absorbție α atunci se poate calcula n_2 din relația (8.2.12), iar din dependența de frecvența ω a reflectivității şi cunoscând $n_2 = n_2(\omega)$, prin utilizarea relației (8.2.14) se poate determina n_1.

8.3. TEORIA CLASICĂ A ABSORBȚIEI ŞI DISPERSIEI.

Teoria clasică a absorbției şi dispersiei a fost elaborată de Lorentz şi Drude. În cadrul acestei teorii electronii sunt tratați ca oscilatori armonici amortizați (cu frecare). Sub acțiunea câmpului electric periodic $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$, mişcarea electronului legat de atom prin forța elastică $-\beta\vec{r} = -m_0\omega_0^2\vec{r}$ (oscilatorul armonic) este descrisă de ecuația,

$$m_o \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + m_o\gamma\frac{d\vec{r}}{dt} + m_o\omega_o^2\vec{r} = -e\vec{E}\,, \tag{8.3.1}$$

unde $\omega_0 = (\beta/m_0)^{1/2}$ este frecvența proprie a oscilatorului, iar prin termenul de "frecare" $m_0\gamma d\vec{r}/dt$, care este proporțional cu viteza, se ține cont de amortizarea cauzată de pierderile de energie prin iradiere la accelerarea şi frânarea periodică a electronului şi prin ciocniri (atât intensitatea radiației emise cât şi probabilitatea de ciocnire sunt proporționale cu $d\vec{r}/dt$). Dacă $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$, iar deplasarea electronului este de forma $\vec{r} = \vec{r}_0 \exp(-i\omega t)$, atunci din (8.3.1) rezultă,

$$\vec{r} = \frac{(-e\vec{E}/m_0)}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}\,. \tag{8.3.2}$$

Polarizarea celor N/V oscilatori din unitatea de volum a cristalului este $\vec{P} = -e\vec{r}N/V$, iar răspunsul dielectric va fi,

$$\vec{P} = \frac{(e^2N/m_0V)\vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} = \chi\vec{E} = (\chi_1 + i\chi_2)\vec{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\vec{E}; \tag{8.3.3}$$

$$\varepsilon = 1 + \left(\frac{4\pi e^2N}{m_0V}\right)\cdot\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2\,. \tag{8.3.4}$$

Ținând cont de relațiile dintre componentele constantei dielectrice şi constantele optice (8.2.6) obținem,

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 = 1 + \left(\frac{4\pi e^2N}{m_0V}\right)\cdot\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}; \tag{8.3.5}$$

$$\varepsilon_2 = 2n_1n_2 = \left(\frac{4\pi e^2 N}{m_0 V}\right)\cdot\frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\gamma^2\omega^2}, \qquad (8.3.6)$$

unde γ este coeficientul de "frecare" şi determină semilărgimea liniei spectrale iar ω_0 este frecvența de rezonanță care, din punct de vedere cuantic, corespunde unei tranziții între două stări

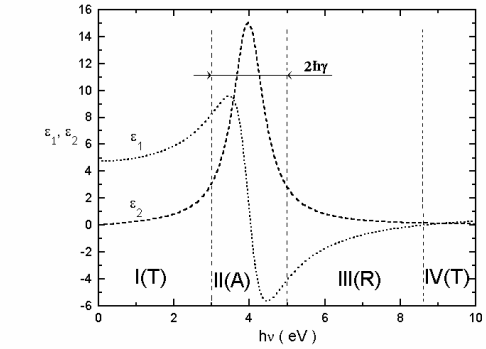


Fig.8.2. Dependența de energia fotonilor incidenți a mărimilor ε_1 şi ε_2.

ale electronului din cristal. Dependența de frecvență a mărimilor ε_1 şi ε_2 este prezentata în figura 8.2. În funcție de frecvență, putem distinge patru regiuni indicate în figură, în care electronii interacționează diferit cu radiația electromagnetică.

La frecvențe joase ($\omega << \omega_0$), $\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 > 0$ şi $2n_1n_2 \cong 0$, adică $n_2 \cong 0$ şi $\varepsilon_1 = n_1^2$. În această regiune, notată cu I(T), cristalul este aproape transparent, reflexia fiind dată de formula simplă,

$$R = \frac{(n_1-1)^2}{(n_1+1)^2}. \qquad (8.3.7)$$

În Tabelul 8.1 sunt date valorile lui n_1 şi ε_1 pentru câteva tipuri de cristale semiconductoare. Din tabel se observă că în domeniul de frecvențe I(T), relația $\varepsilon_1 = n_1^2$ este bine verificată. Pentru acest domeniu de frecvențe, relația (8.3.5) se poate scrie sub forma,

$$\varepsilon_1 = n_1^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m_0 \omega_0^2 V} \ . \qquad (8.3.8)$$

Utilizând această formulă să calculăm pe n_1^2 în cazul Si. Cunoscând constanta rețelei cristaline $a_0 = 5{,}43$ Å, concentrația electronilor va fi egală cu (4 electroni/atom)x(2 atomi/ celulă)x($1/\Omega_p$), unde $\Omega_p = a_0^3/4$ este volumul celulei elementare. Astfel, găsim $N = 2 \cdot 10^{23} cm^{-3}$ şi luând pentru masa electronului liber $m_0 = 9{,}1 \cdot 10^{-31} Kg$ şi pentru frecvența de rezonanță $\omega_0 = 7{,}6 \cdot 10^{16} rad/s$, ceea ce corespunde tranziției electronului din banda de valență în banda de conducție, din (8.3.8) obținem $n_1^2 = 12$, valoare foarte apropiată de cea experimentală (v. Tabelul 8.1). Deşi în acest domeniu de frecvențe ($\omega << \omega_0$) absorbția este foarte slabă ($n_2 \cong 0$) reflexia poate fi apreciabilă aşa cum se poate constata uşor calculând coeficientul de reflexie după formula (8.3.7). Remarcăm faptul că indicele de reflexie dat de (8.3.8) scade odată cu creşterea frecvenței ω_0, adică cu creşterea energiei dintre stările între care are loc tranziția.

Tabelul 8.1.

Cristalul	n_1	ε_1	Cristalul	n_1	ε_1
Diamant	2.417	5.9	InSb	3.988	15.9
Si	3.446	11.8	GaP	2.970	8.4
Ge	4.006	16.0	GaAs	3.348	11.1
InP	3.370	10.9	GaSb	3.748	14.0
InAs	3.442	11.7	AlSb	3.188	10.1

În cazul frecvențelor ω apropiate de ω_0 (regiunea II(A) din figura 8.2) atât absorbția cât şi reflexia sunt puternice iar ε_1 prezintă o dispersie anomală (scade odată cu creşterea frecvenței). Remarcăm că această regiune începe la frecvențe corespunzătoare tranzițiilor între cele mai apropiate benzi energetice, situate în domeniul infraroşu-vizibil pentru semiconductori şi vizibil-ultraviolet pentru izolatori. Corespunzător lui ε_2, absorbția (v. relațiile 8.2.6 şi 8.2.9) începe la aceste frecvențe şi prezintă maxime corespunzătoare tranzițiilor între punctele de extrem ale benzilor energetice. În regiunea III(R), când $\omega >> \omega_0$, absorbția este mică ($\varepsilon_2 = 2n_1 n_2 \cong 0$), $\varepsilon_1 < 0$, adică $n_2^2 > n_1^2 \cong 0$, ceea ce corespunde reflexiei totale când R=1. Radiația electromagnetică cu frecvențele pentru care solidul "răspunde" cu $\varepsilon_1 < 0$ şi $n_2 = 0$ nu se propagă în cristal ci se reflectă practic total.

Deoarece la aceste frecvențe electronii au devenit liberi, ei contribuie la proprietățile optice ale semiconductorilor sau izolatorilor la fel ca electronii liberi din metale. Dacă această regiune de reflexie puternică corespunde domeniului spectral vizibil (cazul semiconductorilor), corpurile respective au aspect metalic (reflexie metalică). Regiunea III(R) cu $\varepsilon_1 < 0$ se întinde până la frecvența $\omega' = (\omega_p^2 - \gamma^2)^{1/2}$, determinată din (8.3.5) cu condiția $\omega >> \omega_0$. Cu ω_p s-a notat mărimea $(4\pi e^2 N / m_0 V)^{1/2}$ şi este cunoscută sub numele de ***frecvență plasmonică***, iar N este

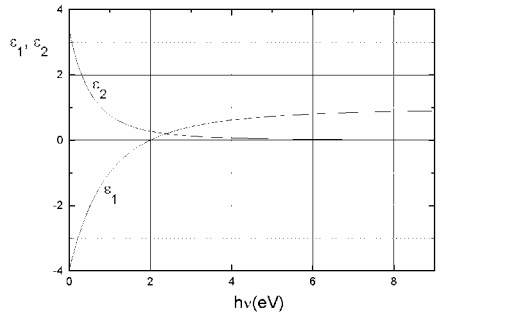


Fig.8.3. Reprezentarea calitativă a dependenței constantelor ε_1 şi ε_2 în funcție de frecvența radiației electromagnetice $(\hbar\omega = h\nu)$.

concentrația electronilor deveniți liberi la aceste frecvențe. Frecvența ω_p este de ordinul a $10^{16} rad/s$ în timp ce $\gamma \le 10^{14} rad/s$, astfel că $\varepsilon_1 = 0$, când practic $\omega = \omega_p$. Cum $n_2(\omega_p) = 0$, rezultă că $\lambda = 2\pi c / n_2 \omega$ tinde către infinit şi deci sistemul de electroni oscilează în fază, ca un întreg, față de ionii pozitivi, oscilații cunoscute sub numele de ***oscilații plasmonice***. Oscilațiile plasmei sunt longitudinale şi nu pot fi excitate cu radiație electromagnetică (transversală). Ele pot fi însă excitate prin iradiere cu electroni.

În regiunea IV(T), care începe la $\omega = \omega_p$, ε_1 este pozitiv şi tinde către unitate odată cu creşterea frecvenței $(\varepsilon \to \varepsilon_\infty = 1)$. În această regiune, atât absorbția cât şi reflexia sunt nule, izolatorii fiind practic total transparenți.

În cazul metalelor absorbția se examinează, în principiu, în mod asemănător, cu deosebirea că, datorită existenței electronilor liberi în banda de conducție ($\omega_0 = 0$), absorbția radiației electromagnetice are loc la frecvențe oricât de mici prin excitarea electronilor liberi din vecinătatea suprafeței Fermi. Ca urmare, în dependența de frecvență a constantelor optice pentru

metale, nu există regiunea I(T) din figura 8.2. Pentru electronii liberi frecvența ω_0 este nulă astfel că relațiile (8.3.5) şi (8.3.6) devin,

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}; \tag{8.3.8}$$

$$\varepsilon_2 = 2n_1n_2 = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1+\omega^2\tau^2)}\ , \tag{8.3.9}$$

unde coeficientul γ a fost înlocuit cu inversul timpului de relaxare ($\gamma = 1/\tau$). Dependențele de frecvență ale lui ε_1 şi ε_2 sunt prezentate în figura 8.3. În domeniul frecvențelor unde $\omega\tau << 1 << \omega_p\tau$, când $\varepsilon_1 < 0$ şi $\varepsilon_2 >> |\varepsilon_1|$, din ecuațiile (8.2.7) şi (8.3.9), pentru constantele optice rezultă,

$$n_1^2 \cong n_2^2 \cong \frac{1}{2}\varepsilon_2 \cong \frac{\omega_p^2\tau}{2\omega}\ . \tag{8.3.10}$$

Deoarece în această regiune $n_2 >> 1$, atât absorbția cât şi reflexia vor fi puternice. Utilizând relația (8.2.10), pentru coeficientul de absorbție obținem relația Hagen-Rubens,

$$\alpha = \frac{\omega_p}{c}(2\omega\tau)^{1/2} \approx \left(\frac{N}{\lambda}\right)^{1/2}\ . \tag{8.3.11}$$

Pentru domeniul frecvențelor intermediare, când $\frac{1}{\tau} << \omega << \omega_p$, din relațiile (8.3.8) şi (8.3.9) obținem,

$$\varepsilon_1 \cong -\frac{\omega_p^2}{\omega^2}; \tag{8.3.12}$$

$$\varepsilon_2 \cong \frac{\omega_p^2}{\omega^3\tau}, \tag{8.3.13}$$

astfel că $|\varepsilon| >> \varepsilon_2$ şi din relațiile (8.2.10) rezultă $n_1 = |\varepsilon_1| = \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ şi $n_2 \cong 0$ (reflexie puternică). Coeficientul de absorbție în acest caz va fi,

$$\alpha = \frac{2\omega_p^2}{c\omega} \approx N\lambda. \tag{8.3.14}$$

La frecvențe înalte, când $\omega >> \omega_p >> \frac{1}{\tau}$, din (8.3.8) şi (8.3.9) rezultă,

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \approx 1; \tag{8.3.15}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \ , \tag{8.3.16}$$

astfel că $|\varepsilon_1| >> \varepsilon_2$, $n_1 = \varepsilon_1^{1/2} \cong 1$ şi $n_2 \cong 0$ (domeniul de transparență). Situația în care $\omega_p < \frac{1}{\tau}$, la metale practic nu se realizează deoarece $\omega_p \approx 10^{16} rad/s$ în timp ce $1/\tau$ nu depăşeşte valoarea de $10^{14} s^{-1}$.

Pentru semiconductorii cu impurități trebuie analizat şi domeniul $\omega >> \frac{1}{\tau} > \omega_p$, deoarece concentrația purtătorilor de sarcină liberi, şi deci şi frecvența corespunzătoare ω_p, sunt mai mici ca la metale. În acest caz, contribuția purtătorilor de sarcină liberi extrinseci la ε_1 şi ε_2, în afara absorbției fundamentale ($\omega << E_g/\hbar$, unde E_g este lărgimea benzii energetice interzise), din (8.3.8) şi (8.3.9) rezultă,

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}; \qquad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau}. \tag{8.3.17}$$

În cadrul acestei aproximații se obține $n_1 \cong (\varepsilon_1)^{1/2}$ şi $n_2 = \varepsilon_2 / 2n_1$, iar coeficientul de absorbție pe purtătorii de sarcina liberi va fi,

$$\alpha \cong \frac{\omega_p^2}{c n_1 \omega^2 \tau} \approx N\lambda^2. \tag{8.3.18}$$

Această dependență este verificată experimental la mai mulți semiconductori şi pentru diferite concentrații ale purtătorilor de sarcină. În general însă, datele experimentale prezintă abateri de la legea $\alpha \approx \lambda^2$, abateri care sunt cauzate atât de dependența de energie a timpului de relaxare, cât şi de neparabolicitatea benzii de conducție. Astfel, dacă timpul de relaxare depinde de energie ca $\tau \approx E^r$, atunci în formulele optice putem pune $\tau \approx \omega^r$, deoarece surplusul de energie căpătat de

purtătorii de sarcină provine de la radiația electromagnetică. Dacă în relația (8.3.18) înlocuim $\tau = \tau_0 \omega^r$, atunci pentru α obținem expresia,

$$\alpha = \frac{\omega_p^2}{cn_1\tau_0\omega^{r+2}}. \tag{8.3.19}$$

În cazul împrăştierii purtătorilor de sarcină pe fononii acustici $r = -1/2$ (v. Cap. VII) şi deci $\alpha \approx \lambda^{1,5}$. Dacă împrăştierea este determinată de fononii optici (r=1/2) sau impuritățile ionizate (r=3/2), atunci obținem $\alpha \approx \lambda^{2,5}$ şi respectiv, $\alpha \approx \lambda^{3,5}$. Prin urmare, coeficientul de absorbție pe purtătorii de sarcină liberi, în acest domeniu de frecvențe, se poate scrie sub forma generală,

$$\alpha = \alpha_{ac}\lambda^{1,5} + \alpha_{op}\lambda^{2,5} + \alpha_{imp}\lambda^{3,5}. \tag{8.3.20}$$

Mai sus noi am analizat numai contribuția purtătorilor de sarcină liberi la constantele optice ale metalelor şi semiconductorilor dopați. În cazul general, este necesar să se țină cont şi de concentrația electronilor legați astfel că ε_1 şi ε_2 vor fi exprimați prin formulele,

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2(\omega_{0i}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2\omega^2}; \tag{8.3.21}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1+\omega^2\tau^2)} + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2\gamma_i\omega}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2\omega^2}, \tag{8.3.22}$$

unde am considerat mai multe tipuri de electroni legați, caracterizați prin frecvențele proprii ω_{0i}, semilărgimile liniilor spectrale γ_i şi frecvențele plasmonice,

$$\omega_{pi} = (4\pi N_i e^2 / m_0 V)^{1/2}.$$

În cazul frecvențelor care diferă mult de ω_{0i}, formulele de mai sus nu duc la modificări esențiale ale rezultatelor obținute considerând numai electronii liberi. Astfel, la $\omega << \omega_{0i}$, ultimul termen din (8.3.21) este o constantă $(\varepsilon_c - 1)$ de ordinul câtorva unități, în timp ce ultimul termen din (8.3.22) este neglijabil. În acest caz, pentru $\omega\tau >> 1$, avem,

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 \cong \varepsilon_c\left(1 - \frac{\omega_p'^2}{\omega^2}\right); \qquad \varepsilon_2 = 2n_1n_2 \cong \frac{\omega_p^2}{\omega^3\tau}, \tag{8.3.23}$$

unde s-a notat $\omega_p' = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_c}$ şi am considerat $\omega_{0i} >> \gamma_i$. În domeniul $\omega << \omega_p'$, avem $\varepsilon_1 < 0$ şi $n_1 \cong 0$, iar

$$n_2 = \left[\varepsilon_c \left(\frac{\omega_p'^2}{\varepsilon_p^2} - 1 \right) \right]^{1/2}, \tag{8.3.24}$$

şi R=1. În domeniul $\omega > \omega_p'$, $n_2 \cong 0$ şi,

$$n_1 = \left[\varepsilon_c \left(1 - \frac{\omega_p'^2}{\omega^2} \right) \right]^{1/2}, \tag{8.3.25}$$

iar $R = [(n_1 - 1)/(n_1 + 1)]^2$ prezintă un minim la $n_1 = 1$, adică la frecvența, $\omega_{min} = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_c - 1}$. Din această formulă se observă că prin neglijarea electronilor legați ($\varepsilon_c = 1$), reflexia nu mai prezintă minim ($\omega_{min} = \infty$) şi scade la zero pentru $\omega = \omega_p$.

8.4. PROPAGAREA UNDELOR ELECTROMAGNETICE ÎN CRISTALELE IONICE.

Să considerăm un model simplu de cristal ionic cubic cu doi atomi în fiecare celulă elementară. De exemplu, cristalele de NaCl, CsCl şi ZnS au o astfel de structură. În continuare vom presupune că radiația electromagnetică se propagă în direcția axei x (direcția vectorului de undă $\vec{q}$) şi are câmpul electric care oscilează în direcția axei z. Astfel, ionii pozitivi şi negativi se vor deplasa în direcția axei z pe distanțele u_+ şi respectiv, u_-. Dacă fiecare ion are sarcina +e sau -e şi dacă cristalul conține N/V celule elementare pe unitatea de volum, atunci polarizarea va fi $P = (N/V)(+eu_+ - eu_-)$. Utilizarea sarcinilor punctiforme nu este o aproximație tocmai bună pentru atomii deformabili şi din acest motiv vom defini o sarcină aparentă Q şi vom arăta că relațiile care rezultă sunt echivalente. Dezvoltând polarizarea P în serie după deplasările u_+ şi u_- şi păstrând numai termenii lineari obținem,

$$P = (\partial P / \partial u_+)u_+ + (\partial P / \partial u_-)u_- = (N/V)(Qu_+ - Qu_-), \tag{8.4.1}$$

unde,

$$Q \equiv \left(\frac{V}{N} \right) \frac{\partial P}{\partial u_+} = -\left(\frac{V}{N} \right) \frac{\partial P}{\partial u_-}, \tag{8.4.2}$$

atunci relația (8.4.1) pentru P are aceeaşi formă ca şi cea pentru sarcinile punctiforme, dar din punct de vedere teoretic este mai corectă. În continuare să găsim ecuațiile de mişcare ale sistemului de ioni pozitivi şi negativi. Câmpul electric E acționează cu forța $\pm QE$ asupra ionilor. În plus, dacă ionii sunt separați prin distanța $(u_+ - u_-)$, atunci apare forța de atracție $-\beta(u_+ - u_-)$. Astfel, ecuațiile de mişcare vor fi,

$$\begin{aligned} m_+(d^2u_+/dt^2) &= -\beta(u_+ - u_-) + QE; \\ m_-(d^2u_-/dt^2) &= -\beta(u_- - u_+) - QE, \end{aligned} \tag{8.4.3}$$

unde β este constanta forței elastice iar m_+ şi m_- sunt masele ionilor pozitivi şi negativi. Dacă multiplicăm prima ecuație cu m_-, a doua cu m_+ şi dacă scădem a doua ecuație din prima şi apoi împărțim ambii membri cu $(m_+ + m_-)$, atunci obținem,

$$m_r(d^2z/dt^2) + \beta z = QE, \tag{8.4.4}$$

unde $m_r = m_+m_-/(m_+ + m_-)$ este masa redusă a ionilor iar $z = u_+ - u_-$ este distanța dintre ioni la momentul t. Această ecuație este similară cu cea pentru oscilatorul armonic. Cum oscilațiile rețelei cristaline sunt amortizate noi vom adăuga în (8.4.4) termenul de "frecare" $m_r\gamma(dz/dt)$ şi astfel se obține ecuația,

$$m_r(d^2z/dt^2) + m_r\gamma(dz/dt) + m_r\omega_T^2 z = QE, \tag{8.4.5}$$

unde,

$$\omega_T = \left[2\beta\left(\frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-}\right)\right]^{1/2} = \left(\frac{2\beta}{m_r}\right)^{1/2},$$

este frecvența din ramura optică când vectorul de undă K=0, adică $\omega_T = \omega(0)$ (vezi relația (4.2.8)). Deoarece câmpul electromagnetic extern este transversal el se cuplează numai cu oscilațiile transversale ale rețelei tridimensionale astfel încât prin ω_T din (8.4.5) trebuie să înțelegem frecvența ramurii optice transversale. Aşa cum s-a arătat în §4.4, în cazul cristalului tridimensional cu s=2 atomi în celula elementară există 3s-3=3 ramuri optice de oscilație, una longitudinală (OL) şi două transversale (OT), precum şi trei ramuri acustice. Acestea din urmă nu intervin la lungimi de undă mari deoarece $\omega_{ac}(0) = 0$. Datorită simetriei cubice, în rețelele de tipul diamantului (diamant, Si, Ge), blendei de zinc (ZnS, unii compuşi $A^{II}B^{VI}$ şi $A^{III}B^{V}$), NaCl (NaCl, KCl, KBr, etc.), cele două ramuri OT sunt degenerate în una singură. În cazul cristalelor formate din atomi diferiți (de exemplu, ZnS sau NaCl), frecvența ramurii optice longitudinale la K=0, $\omega_{LO}(0) = \omega_L$, este mai mare decât cea a ramurii transversale. Acest lucru se poate explica prin faptul că pentru undele longitudinale, care se propagă paralel cu vectorul de undă, datorită polarizării ionice, în cristal apare un câmp

electric diferit de zero în aceeaşi direcție (câmpul de depolarizare şi corecția Lorentz), iar forța electrică corespunzătoare se adaugă la forța elastică mărind astfel frecvența de oscilație. În cazul oscilațiilor transversale, componenta câmpului de depolarizare pe direcția vectorului de undă este nulă, frecvența de oscilație fiind determinată numai de forța elastică şi corecția Lorentz. În cristalele formate dintr-un singur tip de atomi în care nu există polarizare ionică, pentru ambele moduri de oscilație, frecvența la K=0 este aceeaşi $(\omega_T = \omega_L)$, fiind determinată numai de forța elastică.

Dacă $E = E_0 \exp(-i\omega t)$, atunci soluția ecuației (8.4.5) are forma $z = z_0 \exp(-i\omega t)$ şi, înlocuind în (8.4.5), obținem,

$$z_0 = \frac{(Q/m_r)}{(\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} E_0 . \tag{8.4.6}$$

Polarizarea celor N/V oscilatori din unitatea de volum a cristalului este $P = (N/V)Qz$, iar răspunsul dielectric va fi,

$$P = \frac{N}{V} \cdot Q \cdot \frac{(QE_0/m_r)}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \cdot \exp(-i\omega t) = \chi E = (\chi_1 + i\chi_2)E = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot E \tag{8.4.7}$$

de unde rezultă,

$$\varepsilon = 1 + \left(\frac{4\pi Q^2 N}{V m_r} \right) \cdot \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 . \tag{8.4.8}$$

Diferite particularități ale acestei relații sunt ilustrate în figura 8.2 şi au fost discutate în paragraful anterior.

8.5. SPECTRUL DE ABSORBȚIE AL RADIAȚIEI LUMINOASE.

Dacă pe suprafața unui corp solid cade o radiație luminoasă, atunci aceasta va interacționa cu solidul şi va avea loc un schimb de energie. Să notăm prin I_0 intensitatea radiației incidente, adică cantitatea de energie luminoasă care cade pe unitatea de suprafață în unitatea de timp şi cu I_R cantitatea de energie luminoasă reflectată pe suprafața solidului. Coeficientul de reflexie este definit prin relația,

$$R = \frac{I_R}{I_0} . \tag{8.5.1}$$

Dependența coeficientului de reflexie de frecvența ciclică a radiației, $R = R(\omega)$, sau de lungimea de undă, $R = R(\lambda)$, poartă denumirea de ***spectru de reflexie***.

Radiația luminoasă care pătrunde în solid va fi absorbită prin diferite mecanisme. Dacă notăm cu $I(x)$ intensitatea radiației luminoase care ajunge la distanța x față de suprafața cristalului (Fig.8.4), atunci radiația absorbită în stratul de grosime dx va fi,

$$I(x) - I(x+dx) = I(x) - \left[I(x) + \frac{dI}{dx} dx \right] = -\frac{dI}{dx} dx .$$

Pe de altă parte, energia absorbită de acest strat este proporțională cu energia incidentă şi volumul stratului, adică,

$$-dI = \alpha I(x) dx \ , \qquad (8.5.2)$$

unde factorul de proporționalitate, α, poartă denumirea de ***coeficient de absorbție***. Semnul minus din membrul stâng al relației (8.5.2) este determinat de faptul că absorbția duce la atenuarea fasciculului luminos. Tot pe baza acestei relații am putea defini coeficientul de absorbție ca fiind cantitatea de energie absorbită de un strat cu grosime unitară când pe suprafața acestuia cade un fascicul luminos unitar. Din (8.5.2) rezultă imediat,

$$I(x) = \text{const.} e^{-\alpha x} ,$$

şi cum pentru $x = 0$, avem $I(0) = I_0(1-R)$, rezultă că,

$$I(x) = I_0(1-R)e^{-\alpha x} . \qquad (8.5.3)$$

Se poate da o definiție fizică mai directă a coeficientului de absorbție în felul următor. Să exprimăm intensitatea radiației, $I(x)$, prin fluxul de fotoni, $\Phi(x)$, şi energia fotonilor, $\hbar\omega$, adică,

$$I(x) = \hbar\omega\Phi(x) .$$

Slăbirea intensității fasciculului luminos este cauzată de difuzia sau de absorbția fotonilor. Dacă notăm cu σ probabilitatea de absorbție a unui foton de către un centru de absorbție, iar prin N notăm numărul centrilor de absorbție din unitatea de volum a cristalului, atunci numărul centrilor de absorbție din stratul de grosime dx şi suprafață unitară va fi Ndx. În aceste condiții numărul fotonilor absorbiți în unitatea de timp va fi,

$$-d\Phi = \sigma\Phi(x)Ndx .$$

Daca integrăm aceasta relație rezultă,

$$\Phi(x) = \Phi_0(1-R)\exp(-\sigma Nx) , \qquad (8.5.4)$$

unde Φ_0 este fluxul de fotoni care cade pe unitatea de suprafață a cristalului. După ce multiplicăm ambii termeni din (8.5.4) cu $\hbar\omega$, obținem,

$$\hbar\omega\Phi(x) = I(x) = \hbar\omega\Phi_0(1-R)\exp(-\sigma Nx) = I_0(1-R)\exp(-\sigma Nx). \qquad (8.5.5)$$

Comparând această relație cu (8.5.3), rezultă egalitatea,

$$\alpha = \sigma N, \qquad (8.5.6)$$

care ne permite să definim coeficientul de absorbție ca fiind probabilitatea de absorbție a fotonului pe

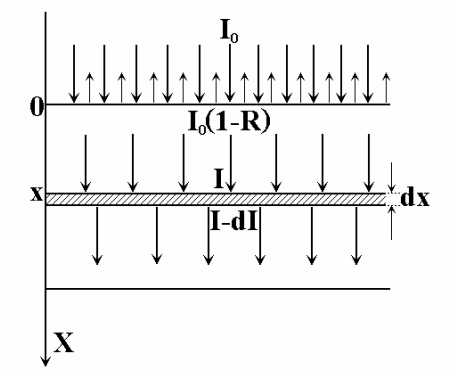


Fig.8.4. Reprezentarea schematica a fenomenului de absorbție în solide

unitate de lungime. Mărimea inversă, $\ell_f = \alpha^{-1} = (\sigma N)^{-1}$, are semnificația de drum liber mediu al fotonului în mediul absorbant.

Secțiunea efectivă de absorbție, σ, depinde atât de energia fotonului cât şi de natura centrilor de absorbție. Dacă cristalul conține N_i centri de absorbție diferiți, caracterizați prin secțiunile de absorbție σ_i, atunci putem scrie,

$$\alpha_i(\omega) = \sigma_i(\omega)N_i. \qquad (8.5.7)$$

Coeficientul de absorbție total, $\alpha(\omega)$, este egal cu suma coeficienților de absorbție parțiali (deoarece probabilitățile proceselor fizice independente sunt adiționale),

$$\alpha(\omega) = \sum_i \alpha_i(\omega) = \sum_i \sigma_i(\omega)N_i. \qquad (8.5.8)$$

Dependența coeficientului de absorbție de frecvență, $\alpha = \alpha(\omega)$, sau de lungimea de undă, $\alpha = \alpha(\lambda)$, poartă denumirea de ***spectru de absorbție***. Aşa cum se poate remarca din (8.5.8), spectrul de absorbție a unui mediu absorbant este o superpoziție a spectrelor de absorbție cauzate de diferiți centri de absorbție.

În expresia (8.5.4) factorul $(1-R)$ reprezintă fracțiunea de energie luminoasă care intră în cristal prin suprafața iluminată (Fig.8.5). În cristalele reale cu grosimi finite lumina poate fi reflectată nu numai pe suprafața de incidență ci şi de suprafața opusă a cristalului (Fig.8.5). Ca urmare a acestui fapt, în volumul mediului absorbant, lumina va suferi reflexii multiple.

Să calculăm intensitatea luminii transmise de stratul cu grosimea d luând în considerație reflexia multiplă şi absorbția luminii (Fig.8.5). Intensitatea totală a fasciculelor care ies din stratul cu grosimea d este egală cu,

$$\begin{aligned} I &= I_0 \sum_{k=1}^{\infty} (1-R)^2 \exp\left[-(2k-1)\alpha d\right] = \\ &= I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \sum_{k=1}^{\infty} \left[R^2 \exp(-2\alpha d)\right]^{k-1}. \end{aligned} \tag{8.5.9}$$

Suma după k reprezintă o serie geometrică infinită cu rația $r = R^2 \exp(-2\alpha d) < 1$, a cărei sumă este egală cu,

$$S = \frac{1}{1-r} = \frac{1}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} .$$

Astfel, din relația (8.5.9) rezultă că intensitatea luminii transmise este egală cu,

$$I = I_0 \cdot \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} . \tag{8.5.10}$$

Dacă $r = R^2 \exp(-2\alpha d) << 1$, atunci ultima expresie devine,

$$I = I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha d) . \tag{8.5.11}$$

Coeficientul de absorbție, $\alpha(\omega)$, se poate calcula efectiv pentru diferite mecanisme de absorbție, plecând de la legile fundamentale de conservare a energiei şi impulsului. Să evaluăm deocamdată ordinul de mărime a lui $\alpha(\omega)$ fără a calcula concret mărimea sa. Secțiunea eficace σ se poate evalua grosier prin următorul raționament: când un foton este absorbit de un atom sau de un defect structural punctiform se poate considera că secțiunea efectivă de absorbție este egală cu aria secțiunii geometrice care se află în planul ce trece prin centrul atomului, adică $\sigma \approx (10^{-16} \div 10^{-17}) cm^2$.

În cazul când lumina este absorbită de atomii unui cristal, atunci $N \approx 10^{22}\,cm^{-3}$ şi deci, $\alpha = \sigma N \approx (10^{-16} \div 10^{-17}) \cdot 10^{22}\,cm^{-1} = (10^5 \div 10^6)cm^{-1}$. Plecând de la această valoare a coeficientului de absorbție putem evalua drumul liber mediu al fotonului în cristal $\ell_f = \alpha^{-1} \approx (0{,}1 \div 0{,}01)\mu m$. Cu toate că am pornit de la o evaluare grosieră a secțiunii eficace σ noi am obținut pentru coeficientul de absorbție valori care sunt comparabile cu rezultatele experimentale. Acest tip de absorbție este numit absorbție fundamentală sau absorbție intrinsecă.

Absorbția pe defectele rețelei cristaline (vacanțe, impurități, interstiții, etc.) este mult mai

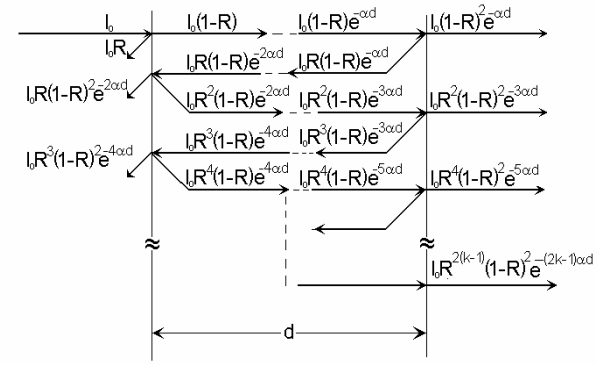


Fig.8.5. Reprezentarea schematică a fluxurilor energetice din cristal în cazul reflexiilor multiple.

slabă decât absorbția fundamentală deoarece concentrație centrilor de absorbție este mult mai mică. Într-adevăr, dacă concentrația defectelor $N_D = 10^{16}\,cm^{-3}$, atunci pentru $\sigma = 10^{-16}\,cm^2$ se obține $\alpha = 1cm^{-1}$, iar pentru $N_D = 10^{18}\,cm^{-3}$ şi aceeaşi valoare a lui σ se obține $\alpha = 10^2\,cm^{-1}$.

Principalele mecanisme de absorbție pe care le întâlnim într-un corp solid sunt următoarele:

- ***Absorbția intrinsecă (sau fundamentală)*** se realizează atunci când un foton excită un electron din dintr-o stare legată într-o stare liberă, adică atunci când un electron este excitat din banda de valență în banda de conducție. Absorbția intrinsecă este posibilă numai atunci când energia fotonului este egală sau mai mare decât lărgimea benzii energetice interzise şi poate avea loc atât în domeniul infraroşu cât şi în domeniul vizibil al spectrului în funcție de lărgimea benzii interzise a semiconductorului;

- ***Absorbția extrinsecă*** este cauzată de ionizarea impurităților, adică de tranziții ale electronilor de pe nivelele energetice ale impurităților în banda de conducție sau din banda de valență pe nivelele energetice ale impurităților sub acțiunea fotonilor incidenți;

- ***Absorbția pe purtătorii de sarcină liberi*** constă în accelerarea purtătorilor de sarcină liberi în câmpul electric al undei luminoase, fapt care conduce la o atenuare a energiei radiației incidente;

- ***Absorbția pe rețeaua cristalină*** este cauzată de interacțiunea radiației electromagnetice cu oscilațiile termice ale rețelei cristaline, care determină o atenuare a fluxului de fotoni în corpul solid;

- ***Absorbția excitonică*** constă în apariția unei perechi electron-gol sub acțiunea unui foton;

- ***Absorbția intrabandă*** este cauzată de excitarea fotonică a purtătorilor de sarcină în interiorul unei benzi energetice şi se observă, de regulă, în cazul semiconductorilor cu benzi energetice complexe ca în cazul Ge sau Si;

- ***Absorbția plasmonică*** constă în interacțiunea radiației electromagnetice cu purtătorii de sarcină liberi (electroni sau goluri) ce determină oscilații ale ansamblului de purtători de sarcină, care pot fi descrise cu ajutorul unor particule fictive numite plasmoni.

Din cele arătate mai sus rezultă că spectrul de absorbție depinde de acțiunea factorilor externi care conduc la modificări ale stărilor atomilor din cristal. Astfel se aşteaptă ca spectrul de absorbție să depindă de toți factorii externi (temperatură, presiune, nivel de dopare, câmpurile electrice sau magnetice, radiațiile tari, etc.), care pot determina modificări ale stărilor atomice. În continuare vom analiza principalele mecanisme de absorbție ale radiației luminoase.

8.6. ABSORBȚIA FUNDAMENTALĂ (INTRINSECĂ).

Dacă în urma interacțiunii cu fotonul radiației incidente electronul trece din banda de valență în banda de conducție, atunci acest mecanism de absorbție se numeşte ***absorbție fundamentală*** sau ***intrinsecă***. Absorbția fundamentală se manifestă printr-o creştere rapidă a coeficientului de absorbție când energia fotonilor incidenți devine egală sau mai mare decât lărgimea benzii energetice interzise a semiconductorului.

Din studiul absorbției intrinseci se poate determina atât lărgimea benzii energetice interzise cât şi structura benzilor energetice în semiconductori. Referitor la configurația benzilor energetice, aşa cum s-a arătat în §5.15, semiconductorii pot avea benzi energetice directe sau indirecte. În primul caz, minimul absolut al benzii de conducție, caracterizat prin vectorul de undă al electronului $\vec{k}_{min}$ şi maximul absolut al benzii de valență, caracterizat prin vectorul de undă $\vec{k}_{max}$ se află în acelaşi punct din interiorul zonei Brillouin (de regulă în $\vec{k} = 0$). Cu alte cuvinte pentru aceşti semiconductori $\vec{k}_{min} = \vec{k}_{max}$ (Fig.8.6,a). În al doilea caz, minimul absolut al benzii de conducție şi maximul absolut al benzii de valență se află în puncte diferite din interiorul zonei Brillouin, astfel că în acest caz $\vec{k}_{min} \neq \vec{k}_{max}$ (Fig.8.6,b). Din această grupă fac parte majoritatea materialelor semiconductoare, de exemplu Ge (Fig.5.26) şi Si (Fig.5.23).

În interacțiunea electronilor din semiconductori cu radiația luminoasă sunt satisfăcute legile de conservare ale energiei şi cvasiimpulsului. Dacă electronul înainte de a interacționa cu cuanta de lumină de energie $\hbar\omega$ şi impuls $\hbar\vec{q}$ are energia E_i şi cvasiimpulsul $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$, iar după

interacțiune are energia E_f şi cvasiimpulsul $\vec{p}_f = \hbar\vec{k}_f$, atunci legile de conservare se pot scrie sub forma,

$$\begin{aligned} E_f &= E_i + \hbar\omega; \\ \vec{p}_f &= \vec{p}_i + \hbar\vec{q}. \end{aligned} \tag{8.6.1}$$

Vectorul de undă al fotonului $q = 2\pi/\lambda_q$ (λ_q - lungimea de undă a radiației electromagnetice) este mult mai mic decât vectorul de undă asociat electronului $k = 2\pi/\lambda$, deoarece lungimea de

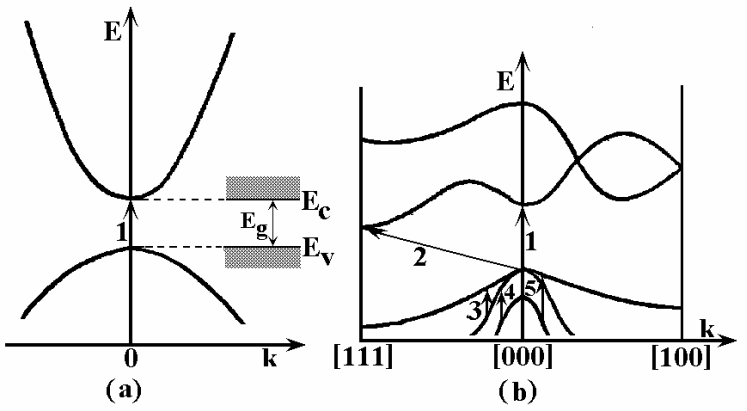


Fig.8.6. Absorbția intrinsecă în cazul tranzițiilor directe din banda de valență în banda de conducție (a) şi tranzițiile optice în cazul semiconductorilor cu benzi energetice complexe (b).

undă asociată electronului în cristal la $T = 300K$ este de ordinul $\lambda \approx 5\cdot 10^{-7}\,cm$ în timp ce $\lambda_q \approx (10^{-1} \div 10^{-5})cm.$ Din aceste motive rezultă $\vec{p}_f = \vec{p}_i$ sau,

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = 0\ . \tag{8.6.2}$$

Această relație, cunoscută ca fiind ***regula de selecție a tranzițiilor electronice*** arată că în procesul de interacțiune a electronilor cu radiația electromagnetică sunt posibile numai acele tranziții în care se conservă cvasiimpulsul electronului. Acest tip de tranziții sunt numite ***tranziții verticale*** sau ***tranziții directe*** (tranzițiile 1 din figura 8.6).

Rezultatele experimentale arată că întotdeauna fenomenul de absorbție fundamentală începe pentru energii ale fotonilor care corespund lărgimii benzii energetice interzise a semiconductorului. De aici rezultă că se realizează tranziții ale electronilor din maximul benzii de valență în minimul benzii de conducție atât în cazul semiconductorilor cu benzi energetice directe cât şi în cazul semiconductorilor cu benzi energetice indirecte. În primul caz legea conservării

cvasiimpulsului electronului are forma (8.6.2), iar actul absorbției se realizează numai prin interacțiunea electron-foton. În al doilea caz, când variația cvasiimpulsului electronului este mare (Fig.8.6,b - tranzițiile 2), legea conservării cvasiimpulsului este asigurată de interacțiunea electronului atât cu fotonul cât şi cu oscilațiile termice ale rețelei cristaline. Altfel spus, în acest caz tranzițiile electronului sunt ***indirecte*** sau ***oblice***, iar procesul elementar de absorbție constă în interacțiunea electron-foton care este însoțită de emisia sau de absorbția unui fonon.

Dacă notăm cu P_{if} probabilitatea tranziției electronului din starea inițială în starea finală, iar cu g_i şi g_f densitățile de stări inițială şi respectiv, finală, atunci coeficientul de absorbție se poate calcula, în principiu, cu ajutorul relației,

$$\alpha(\omega) = A\sum_{i,f} P_{if} g_i g_f \ , \tag{8.6.3}$$

unde A este o constantă, iar sumarea se face după toate tranzițiile posibile care sunt separate între ele prin energia fotonului $\hbar\omega$.

În continuare vom determina forma pragului de absorbție, adică dependența coeficientului de absorbție în funcție de energia fotonilor incidenți atât în cazul tranzițiilor directe cât şi în cazul tranzițiilor indirecte.

A.ABSORBȚIA FUNDAMENTALĂ ÎN CAZUL TRANZIȚIILOR DIRECTE.

Să analizăm, pentru simplitate, absorbția intrinsecă în cazul unui semiconductor cu benzi energetice directe în care atât banda de valență cât şi banda de conducție au o lege de dispersie sferică. Mai departe, vom presupune ca tranzițiile electronilor au loc din banda de valență în banda de conducție când vectorul de undă al electronilor variază în intervalul de la k la $k + dk$ (Fig.8.7). În acest caz, energia fotonului absorbit, $\hbar\omega$, se poate determina din legea de conservare a energiei (8.6.1), unde aici avem,

$$E_i = E_v - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_p^*} \quad \text{şi} \quad E_f = E_c + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_n^*} \tag{8.6.4}$$

şi astfel obținem,

$$\hbar\omega = E_f - E_i = E_c - E_v + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_i^2}{m_p^*} + \frac{k_f^2}{m_n^*}\right) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*}, \tag{8.6.5}$$

unde $E_g = E_c - E_v$ este lărgimea benzii energetice interzise, m_r^* este masa efectivă redusă a electronului şi golului, iar din legea conservării cvasiimpulsului electronului rezultă $k_i = k_f = k$. Coeficientul de absorbție se poate scrie sub forma,

$$\alpha = \frac{1}{\ell_f} = \frac{1}{v_f \tau_f} = G(\omega)\cdot\frac{n_c}{c}, \tag{8.6.6}$$

unde $G(\omega)=\frac{1}{\tau_f}$ este probabilitatea de absorbție a fotonului în unitatea de timp, $v_f=\frac{c}{n_c}$ este viteza fotonului în substanța cu indicele de refracție n_c, iar c este viteza luminii în vid.

Probabilitatea de absorbție a unei cuante de lumină cu energia cuprinsă între $\hbar\omega$ şi $\hbar(\omega+d\omega)$ este dată de relația,

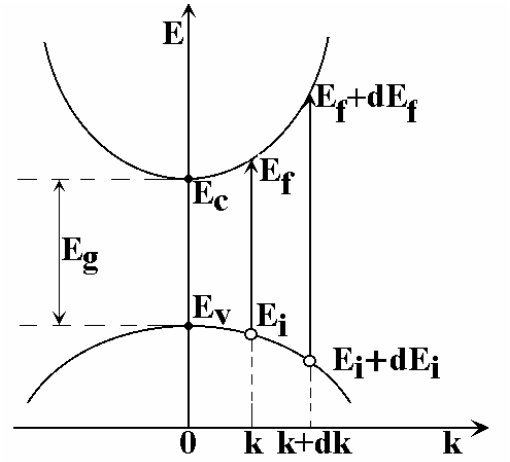


Fig.8.7. Tranziții electronice directe.

$$G(\omega)d\omega=P(\omega)g_v(E_i)\,|\,dE_i\,|\,. \tag{8.6.7}$$

unde $P(\omega)$ este probabilitatea tranziției electronului, $g_v(E_i)$ este densitatea de stări din banda de valență, iar,

$$|\,dE_i\,|=\frac{\hbar^2}{m_p^*}kdk\ . \tag{8.6.8}$$

Densitatea de stări din banda de valență este,

$$g_v(E_i)=4\pi\left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{3/2}(E_v-E_i)^{1/2}, \tag{8.6.9}$$

iar din (8.6.4) şi (8.6.5) rezultă,

$$(E_v - E_i)^{1/2} = \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_p^*}};\ d\omega = \frac{\hbar^2}{m_r^*}kdk;\ k = \frac{1}{\hbar}\left[2m_r^*(\hbar\omega - E_g)\right]^{1/2}. \quad (8.6.10)$$

Dacă înlocuim (8.6.8)-(8.6.10) în (8.6.7), rezultă,

$$G(\omega) = \frac{(2m_r^*)^{3/2}}{\pi^2\hbar^2}\cdot P(\omega)\cdot(\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \quad (8.6.11)$$

Pentru tranzițiile directe permise din vecinătatea lui $k = 0$, probabilitatea de tranziție, $P(\omega)$, este constantă şi, ținând cont de formulele (8.6.6) şi (8.6.11), coeficientul de absorbție se poate exprima sub forma,

$$\alpha_p = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (8.6.12)$$

unde constanta A este data de expresia[1],

$$A = \frac{e^2(2m_r^*)^{3/2}}{n_c c h^2 m_n^*}.$$

Tranzițiile optice sunt permise în cazul când, de exemplu, funcțiile de undă ale electronilor din banda de valență sunt construite pe baza orbitalilor s ai atomilor liberi, iar funcțiile de undă ale electronilor din banda de conducție sunt construite pe baza orbitalilor p. Dacă însă funcțiile de undă ale electronilor din banda de conducție sunt construite cu ajutorul orbitalilor atomici d, atunci tranzițiile corespunzătoare sunt interzise. Se poate arata în acest caz că, deşi probabilitatea tranzițiilor la $k = 0$ este egală cu zero, pentru valorile vectorilor de undă $k \neq 0$, ea este proporțională cu k^2, adică cu mărimea $(\hbar\omega - E_g)$ şi deci putem scrie,

$$P(\omega) = \text{const.}(\hbar\omega - E_g), \quad (8.6.13)$$

iar coeficientul de absorbție în cazul tranzițiilor directe interzise va fi dat de expresia,

$$\alpha_i = A'\cdot(\hbar\omega - E_g)^{3/2}, \quad (8.6.14)$$

unde pentru constanta A' se poate scrie expresia,

$$A' = \frac{4}{3}\cdot\frac{e^2(m_r^*)^{5/2}}{n_c c h^2 m_n^* m_p^* \hbar\omega}.$$

[1] Bardeen J., Blatt F.J., Hall L.H., Proc. Of Atlantic City Photoconductivity Conference, 1954, J. Wiley and Chapman and Hall, 1956, p.146.

Energia $\hbar\omega$ a fost inclusă în constanta A' deoarece variază slab în comparație cu $(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$. Dacă pentru indicele de refracție luăm $n_c = 4$ şi considerăm masele efective ale electronilor şi golurilor egale cu masa electronului liber, atunci relațiile (8.6.12) şi (8.6.14) se pot scrie sub forma,

$$\alpha_p = 2\cdot 10^4 (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \text{cm}^{-1}\ ; \tag{8.6.15}$$

$$\alpha_i = 1{,}3\cdot 10^4 \cdot \frac{(\hbar\omega - E_g)^{3/2}}{\hbar\omega},\ \text{cm}^{-1}. \tag{8.6.16}$$

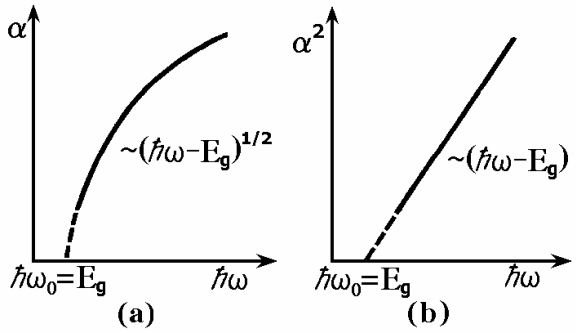


Fig.8.8. Forma pragului de absorbție (a) şi determinarea lărgimii benzii energetice interzise (b) în cazul tranzițiilor directe permise.

Sintetizând aceste rezultate putem scrie că în general,

$$\alpha = \alpha_0 (\hbar\omega - E_g)^r, \tag{8.6.17}$$

unde α_0 este o constantă, iar r poate avea valori între $\frac{1}{2}$ (pentru tranzițiile directe permise) şi $\frac{3}{2}$ (pentru tranzițiile directe interzise).

În figura 8.8a este reprezentată schematic forma pragului de absorbție în cazul tranzițiilor directe permise. Dependența parabolică a coeficientului de absorbție în funcție de energia fotonilor incidenți este o consecință directă a ipotezei cu privire la forma parabolică a benzilor energetice. Evident, abaterea dependenței $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$ de la forma parabolică este direct legată de abaterea de la forma parabolică a legii de dispersie pentru banda de conducție şi respectiv, pentru banda de valență.

Aşa cum se poate observa din (8.6.12) şi (8.6.14), când $\hbar\omega = E_g$, se obține $\alpha = 0$. De aici rezultă că extrapolând forma pragului de absorbție spre valoarea $\alpha = 0$ se poate determina lărgimea benzii energetice interzise. Pentru o precizie mai bună a determinărilor este necesară o reprezentare a spectrului de absorbție în sistemul de axe $\alpha^2 = f(\hbar\omega)$. În figura 8.8b este

reprezentată o astfel de dependență pentru tranzițiile directe permise, unde se arată că lărgimea benzii energetice interzise se poate determina printr-o extrapolare lineară la valoarea $\alpha = 0$.

Pentru energii ale fotonilor incidenți $\hbar\omega < E_g$, teoretic nu ar trebui să aibă loc fenomenul de absorbție, dar întotdeauna, experimental se observă o absorbție de fond cauzată de alte mecanisme de absorbție. Din aceste motive extrapolarea lineară a curbei $\alpha^2 = f(\hbar\omega)$ trebuie să se efectueze pentru domeniul de valori mai mari ale coeficientului de absorbție.

B.ABSORBȚIA FUNDAMENTALĂ ÎN CAZUL TRANZIȚIILOR INDIRECTE.

Regulile de selecție permit, de asemenea, tranziții indirecte (oblice, neverticale), dar probabilitatea lor este mult mai mică. De aceea ele încep să joace un rol însemnat numai în cazul când tranzițiile directe bandă-bandă nu sunt posibile. Tranzițiile directe pot avea loc şi în cazul când minimul absolut al benzii de conducție şi maximul absolut al benzii de valență se află la valori diferite ale vectorului de undă k. Trebuie însă subliniat că aceste tranziții bandă –bandă nu corespund valorii minime a energiei fotonilor absorbiți. O astfel de situație este ilustrată în figura 8.9.

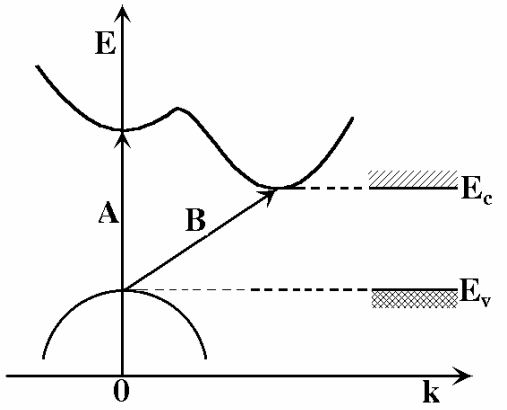


Fig.8.9. Reprezentarea schematică a tranzițiilor directe (A) şi indirecte (oblice, neverticale) (B).

Să analizăm acum forma pragului de absorbție în cazul tranzițiilor indirecte. O astfel de situație se poate realiza, de exemplu, în cazul Ge şi Si. Aşa cum se arată în figura 8.9, maximul benzii de valență, E_v, se află în centrul zonei Brillouin, iar minimul absolut al benzii de conducție, E_c, se află pe frontieră sau în apropierea ei. De aici rezultă că variația cvasiimpulsului electronului în urma tranziției din E_v în E_c trebuie să fie foarte mare, de ordinul dimensiunii lineare a zonei Brillouin. Impulsul fotonului absorbit $\vec{p}_f = \hbar\vec{q}$ cu energia $\hbar\omega_q$, nu este mare. Într-adevăr, dacă considerăm $\hbar\omega_q = E_g = 1eV$, atunci $q \cong 10^{-1} cm^{-1}$, care este mult mai mic decât dimensiunile zonei Brillouin $(\pi / a_0 \cong 1{,}5 \cdot 10^8 cm^{-1})$. Prin urmare, tranzițiile indirecte ale electronilor nu se pot

realiza numai cu absorbția fotonilor deoarece nu este îndeplinită condiția de conservare a impulsului. În această situație legea de conservare a impulsului poate fi îndeplinită numai dacă la actul absorbției participă şi fononii care au o valoare destul de mare a impulsului. În cristal pot exista mai multe tipuri de fononi dar la tranzițiile optice ale electronilor pot participa numai aceia care asigură îndeplinirea legilor de conservare a energiei şi impulsului. Astfel de fononi pot fi fononii acustici longitudinali sau transversali.

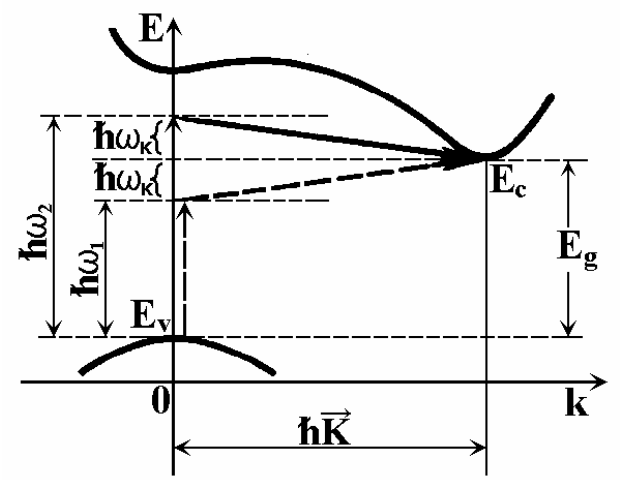


Fig.8.10. Reprezentarea schematică a procesului de absorbție a radiației luminoase prin intermediul stărilor virtuale. Prin linie întreruptă sunt ilustrate tranzițiile cu absorbție de fononi, iar prin linie plină sunt ilustrate tranzițiile cu emisie de fononi.

Dacă sub acțiunea fotonilor care au energia $E_f = \hbar\omega$ şi impulsul $\vec{p}_f = \hbar\vec{q}$ electronii trec din starea inițială cu energia E_i şi cvasiimpulsul $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$ în starea finală cu energia E_f şi cvasiimpulsul $\vec{p}_f = \hbar\vec{k}_f$, iar actul absorbției se realizează cu absorbția sau emisia unui fonon cu energia $E_{fon} = \hbar\omega_K$ şi cu cvasiimpulsul $\vec{p}_{fon} = \hbar\vec{K}$, atunci legile de conservare se pot scrie sub forma,

$$E_f = E_i + \hbar\omega \pm \hbar\omega_K ; \qquad (8.6.13)$$

$$\hbar\vec{k}_f = \hbar\vec{k}_i + \hbar\vec{q} \pm \hbar\vec{K} . \qquad (8.6.14)$$

unde semnul plus corespunde absorbției unui fonon în timp ce semnul minus corespunde emisiei unui fonon. Cum în cazul tranzițiilor indirecte participă un număr mai mare de particule (electronul, fotonul şi fononul) rezultă că probabilitatea tranzițiilor indirecte şi deci şi coeficientul de absorbție vor

fi mai mici decât în cazul tranzițiilor directe. Acest lucru se poate înțelege mai uşor dacă ne imaginăm că fenomenul de absorbție în cazul tranzițiilor indirecte se desfăşoară în două etape, aşa cum se arată în figura 8.10. În prima etapă, electronul din banda de valență absoarbe un foton şi, printr-o tranziție verticală, ocupă o stare virtuală în banda interzisă a semiconductorului. În a doua etapă electronul trece de pe această stare virtuală în minimul absolut, E_c, al benzii de conducție după ce absoarbe sau emite un fonon cu energia $\hbar\omega_K$. Astfel actul absorbției unui foton în acest caz are loc printr-o tranziție directă pe o stare virtuală care este urmată de o altă tranziție în care se absoarbe sau se emite un fonon. Cele două procese posibile de absorbție a unui foton (cu emisia sau absorbția unui fonon) sunt caracterizate prin legile de conservare a energiei (8.6.13) şi impulsului (8.6.14).

În cazul tranzițiilor indirecte sunt posibile tranzițiile din orice stare ocupată din banda de valență în orice stare liberă din banda de conducție. Densitatea stărilor inițiale se poate exprima prin relația,

$$g_v(E') = 4\pi\left(\frac{2m_{dp}^*}{h^2}\right)^{3/2}(E_v - E_i)^{1/2} = 4\pi\left(\frac{2m_{dp}^*}{h^2}\right)^{3/2}E'^{1/2}, \qquad (8.6.15)$$

unde,

$$E_i = E_v - E' = E_v - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_{dp}^*}, \qquad (8.6.16)$$

iar densitatea stărilor finale este,

$$g_c(E) = 4\pi\left(\frac{2m_{dn}^*}{h^2}\right)^{3/2}(E_f - E_c)^{1/2} = 4\pi\left(\frac{2m_{dn}^*}{h^2}\right)^{3/2}E^{1/2}, \qquad (8.6.17)$$

unde,

$$E_f = E_c + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_{dn}^*} = E_c + E. \qquad (8.6.18)$$

Dacă introducem (8.6.16) şi (8.6.18) în legea conservării energiei (8.6.13) se obține,

$$E = \hbar\omega \pm \hbar\omega_K - E_g - E', \qquad (8.6.19)$$

iar densitatea de stări (8.6.17) se poate scrie sub forma,

$$g_c(E') = 4\pi\left(\frac{2m_{dn}^*}{h^2}\right)^{3/2}(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_K - E')^{1/2}. \qquad (8.6.20)$$

Energia E' din (8.6.15) şi (8.6.20), aşa cum rezultă din legea de conservare a energiei, poate varia între valoarea minimă $E'_{min} = 0$ şi valoarea maximă,

$$E'_{max} = \hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_K , \tag{8.6.21}$$

unde semnul plus corespunde absorbției unui fonon, iar semnul minus – emisiei unui fonon. Coeficientul de absorbție a radiației luminoase trebuie să fie proporțional cu numărul total al perechilor de stări, $N(\omega)$, între care se realizează tranzițiile optice şi care se poate exprima prin integrarea după E' a produsului dintre densitățile de stări (8.6.15) şi (8.6.20) în limitele intervalului permis de legea conservării energiei (8.6.19). Prin urmare putem scrie,

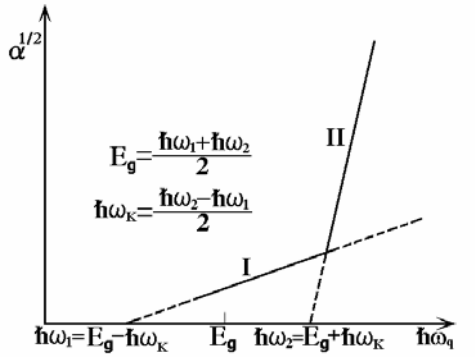


Fig.8.11. Reprezentarea schematică a dependenței $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$.

$$N(\omega) = D\int_0^{E'_{max}} (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_K - E')^{1/2} E'^{1/2} dE' = D\int_0^{E'_{max}} (E'_{max} - E')^{1/2} E'^{1/2} dE' = \frac{\pi D}{8} E'^2_{max} , \tag{8.6.22}$$

unde D este o constantă. Probabilitatea de absorbție a fononului trebuie, de asemenea, să fie proporțională cu concentrația fononilor,

$$N_K = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_K}{k_0 T}\right) - 1} , \tag{8.6.23}$$

iar probabilitatea de emisie a fononului trebuie să fie proporțională cu $(1 + N_K)$. Tranzițiile indirecte, la fel ca şi tranzițiile directe, pot fi permise sau interzise. În cazul tranzițiilor indirecte permise probabilitatea tranziției este o constantă, adică,

$$P(\omega) = \text{const.} \tag{8.6.24}$$

Astfel, ținând cont de relațiile (8.6.21)-(8.6.24), coeficientul de absorbție în cazul tranzițiilor indirecte cu absorbție de fononi va fi dat de expresia,

$$\alpha_a \approx P(\omega)N(\omega)N_K = \begin{cases} C_1 \cdot \dfrac{(\hbar\omega - E_g + \hbar\omega_K)^2}{\exp(\hbar\omega_K / k_0 T) - 1}, \text{ pentru } \hbar\omega > E_g - \hbar\omega_K; \\ 0, \text{ pentru } \hbar\omega \le E_g - \hbar\omega_K. \end{cases} \quad (8.6.25)$$

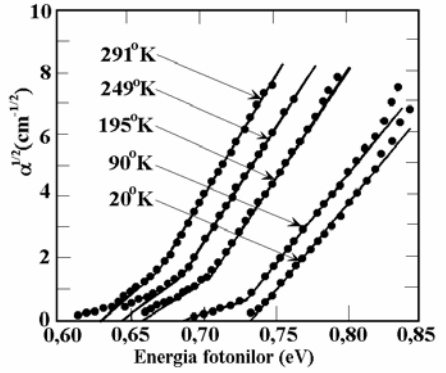


Fig.8.12. Reprezentarea coeficientului de absorbție $\alpha^{1/2}$ la Ge în funcție de energia fotonilor incidenți pentru diferite temperaturi.

În mod similar, coeficientul de absorbție în cazul tranzițiilor indirecte cu emisie de fononi se poate scrie sub forma,

$$\alpha_e \approx P(\omega)N(\omega)(N_k + 1) = \begin{cases} C_2 \cdot \dfrac{(\hbar\omega - E_g - \hbar\omega_K)^2}{1 - \exp(-\hbar\omega_K / k_0 T)}, \text{ pentru } \hbar\omega > E_g + \hbar\omega_K; \\ 0, \quad \text{pentru} \quad \hbar\omega \le E_g + \hbar\omega_K. \end{cases} \quad (8.6.26)$$

unde C_1 şi C_2 sunt nişte constante. Pentru $\hbar\omega > E_g + \hbar\omega_K$ pot avea loc tranziții indirecte atât cu absorbția cât şi cu emisia de fononi şi deci coeficientul de absorbție va fi,

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_a(\hbar\omega) + \alpha_e(\hbar\omega). \quad (8.6.27)$$

Dacă ținem cont de relațiile (8.6.24)-(8.6.27), atunci pentru expresia generală a coeficientului de absorbție putem scrie,

$$\alpha(\hbar\omega)=\begin{cases} C_1\cdot\left[\dfrac{(\hbar\omega-E_g+\hbar\omega_K)^2}{\exp(\hbar\omega_K/k_0T)-1}+\dfrac{(\hbar\omega-E_g-\hbar\omega_K)^2}{1-\exp(-\hbar\omega_K/k_0T)}\right], & \text{pentru } \hbar\omega>E_g+\hbar\omega_K; \\ C_1\cdot\dfrac{(\hbar\omega-E_g+\hbar\omega_K)^2}{\exp(\hbar\omega_K/k_0T)-1}, & \text{pentru } E_g-\hbar\omega<\hbar\omega\le E_g+\hbar\omega_K\ ; \\ 0, & \text{pentru } \hbar\omega\le E_g-\hbar\omega_K\ . \end{cases}$$

(8.6.28)

În figura 8.11 este reprezentată schematic dependența $\alpha(\hbar\omega)^{1/2}=f(\hbar\omega)$, unde se pot observa două regiuni lineare. Regiunea lineară I, care corespunde emisiei de fononi, prin extrapolare intersectează axa absciselor în $\hbar\omega_1=E_g-\hbar\omega_K$, iar regiunea II, care corespunde absorbției de fononi, intersectează axa absciselor în punctul $\hbar\omega_2=E_g+\hbar\omega_K$. Din aceste două relații se poate determina atât lărgimea benzii interzise cât şi energia fononilor la o temperatură dată. În figura 8.12 este prezentată dependența $\alpha^{1/2}=f(\hbar\omega)$ pentru Ge la diferite temperaturi şi pentru valori ale coeficientului de absorbție din vecinătatea pragului de absorbție. Din analiza acestor date experimentale rezultă :

- dependența $\alpha^{1/2}=f(\hbar\omega)$ prezintă două regiuni lineare la diferite temperaturi. Regiunea lineara I corespunde dependenței $\alpha_e^{1/2}=f(\hbar\omega)$, iar regiunea II corespunde lui $\alpha_a^{1/2}=f(\hbar\omega)$, conform rezultatelor teoretice de mai sus ;
- pentru o temperatură dată, segmentul de pe axa absciselor, cuprins între punctele de intersecție cu $\alpha_a^{1/2}$ şi $\alpha_e^{1/2}$, reprezintă dublul energiei fononilor care participă la actul absorbției optice iar la mijlocul acestui segment se află punctul $\hbar\omega=E_g$;
- odată cu scăderea temperaturii graficul dependenței $\alpha^{1/2}=f(\hbar\omega)$ se deplasează spre valorile mai mari ale energiei fotonilor, iar panta dreptei $\alpha_a^{1/2}$ tinde spre zero. Acest lucru se întâmplă deoarece la temperaturi mai coborâte concentrația fononilor scade, iar absorbția fononilor este mai puțin probabilă. Mai mult, odată cu scăderea temperaturii, punctele de intersecție ale dreptelor $\alpha_a^{1/2}$ şi $\alpha_e^{1/2}$ cu axa $\hbar\omega$ se deplasează spre valori mai mari şi deci odată cu scăderea temperaturii va creşte şi lărgimea benzii energetice interzise.

În figura 8.13a este prezentat spectrul de absorbție al Ge la două temperaturi diferite. Analiza acestor rezultate pune în evidență o serie de aspecte interesante. La început α creşte numai datorită tranzițiilor indirecte cu absorbție sau emisie de fononi. La valori mai mari ele energiei fotonilor se observă o creştere mai rapidă a coeficientului de absorbție care este cauzată de tranzițiile directe. În figura 8.13.b este prezentată o analiză a coeficientului de absorbție la temperatura $T = 300^{\circ}K$,

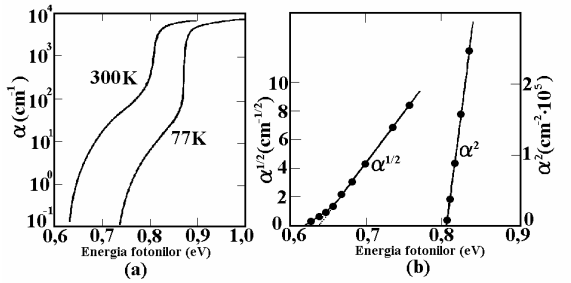


Fig.9.13. Spectrul e absorbție al Ge la T=300K şi la T=77K (a) şi dependența $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$ la cele două temperaturi.

care ilustrează tranzițiile indirecte şi directe. Astfel, pentru energii mai mici ale fotonilor, dependența lui $\alpha^{1/2}$ de $\hbar\omega$ prezintă o regiune lineară în timp ce, la energii mai mari ale fotonilor, dependența lui α^2 de $\hbar\omega$ prezintă o regiune lineară. Această comportare este confirmată de relațiile teoretice (8.6.28) şi (8.6.12). Din aceste date rezultă că la temperatura camerei lărgimea benzii energetice indirecte este de $0{,}63eV$ în timp ce lărgimea benzii energetice interzise directe este de $0{,}81eV$, iar energia fononilor care participă la tranzițiile indirecte este de $0{,}01eV$.

8.7. ABSORBȚIA PE IMPURITĂȚI (EXTRINSECĂ).

Absorbția extrinsecă, aşa cum menționam mai sus, este cauzată de ionizarea impurităților sub acțiunea fotonilor incidenți, adică de tranziții ale electronilor de pe nivelele energetice ale impurităților în banda de conducție sau din banda de valență pe nivelele energetice ale impurităților. În figura 8.14 sunt ilustrate principalele tipuri de tranziții optice, care se pot realiza în cazul absorbției pe impurități. Se poate observa că atomii impurităților, în urma tranzițiilor optice, pot trece din starea neutră în starea de ionizare (tranzițiile 1 şi 2) sau, invers, din starea de ionizare în starea neutră (tranzițiile 3 şi 4), iar în cazul tranzițiilor de pe o impuritate pe alta (tranzițiile 5) se modifică numai starea de sarcină a impurităților. Domeniul spectral în care se realizează tranzițiile 1 şi 2 se află în domeniul lungimilor de undă mari (infraroşu îndepărtat $\lambda \approx 10 \div 100\mu m$) în timp ce tranzițiile 3, 4 şi 5 se realizează într-un domeniu spectral apropiat de pragul absorbției intrinseci.

Pentru a evalua rolul pe care îl joacă tranzițiile în diferite regiuni ale spectrului de absorbție este necesar să comparăm energiile necesare pentru tranzițiile electronice. Aşa cum se ştie, legătura dintre energia fotonilor şi lungimea de undă corespunzătoare este dată de relația lui Einstein, $E = \hbar\omega$, care, după ce introducem expresia pentru frecvența ciclică $\omega = 2\pi c / \lambda$, se poate scrie sub forma,

$$E = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda}.$$

Dacă în această formulă exprimăm energia fotonilor absorbiți în eV, iar lungimea de undă în μm şi ținem cont că viteza luminii $c = 2{,}997924 \cdot 10^8\, m/s$, iar constanta lui Plank $h = 6{,}626176 \cdot 10^{-34}\, J \cdot s$, atunci relația de mai sus se poate scrie sub forma,

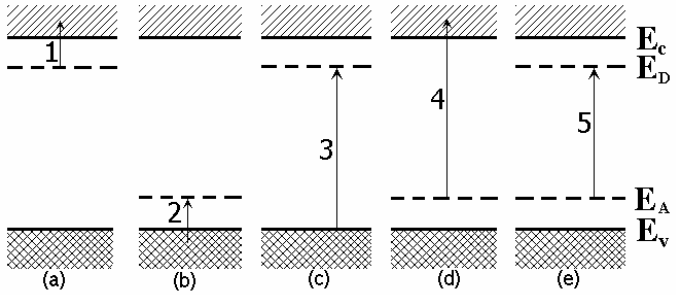


Fig.8.14. Reprezentarea schematică a tranzițiilor optice în cazul absorbției pe impurități: a-tranzițiile donor neutru-banda de conducție; b- tranzițiile banda de valență-acceptor neutru; c-tranzițiile banda de valență-donor ionizat; d-tranzițiile acceptor ionizat-banda de conducție; e-tranziții de pe acceptorii neutri pe donorii ionizați.

$$E[eV] = \frac{1{,}239852}{\lambda[\mu m]} \cong \frac{1{,}24}{\lambda[\mu m]}. \qquad (8.7.1)$$

Pentru a descrie absorbția optică pe impurități este foarte important să cunoaştem forma funcției de undă a electronului de pe nivelul de impuritate deoarece, ea defineşte în ultimă instanță probabilitatea de tranziție dintr-o stare în alta (de exemplu, de pe nivelul impurității în banda de conducție). Aşa cum s-a arătat în §5.13.2, pentru descrierea stărilor donoare şi acceptoare se poate utiliza modelul hidrogenoid. Pentru nivelele adânci nu s-a elaborat încă un model teoretic satisfăcător şi din acest motiv înțelegerea absorbției extrinseci cu participarea acestor stări este îngreunată. Rezolvând ecuația Schrödinger în cazul modelului hidrogenoid (de exemplu, pentru stările donoare) se obțin o serie de stări a căror energie (exprimată în eV), socotită de la marginea inferioară a benzii de conducție, are forma,

$$\Delta E_D = E_c - E_D = \frac{13{,}58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_0}\right) \cdot \frac{1}{n^2}, \qquad (8.7.2)$$

unde numărul cuantic principal n=1, 2, 3, …. Funcția de undă $\Psi_D(\vec{r})$ a stării donoare se poate reprezenta sub forma unei combinații lineare a funcțiilor de undă pentru stările din banda conducție $\Psi_k^n(\vec{r})$, adică,

$$\Psi_D(\vec{r}) = \sum_k A_k \Psi_k^n(\vec{r}) . \qquad (8.7.3)$$

Pe de altă parte, aşa cum rezultă din modelul hidrogenoid, componenta radială a funcției de undă pentru starea donoare are forma,

$$F(r) = (const/a_n^{3/2}) \cdot e^{-r/a_n} , \qquad (8.7.4)$$

unde $a_n = a_B(m_0/m_n^*)\varepsilon n^2$ este raza efectivă Bor de ordinul n. Comparând relațiile (8.7.4) şi (8.7.3) rezultă că funcția de undă a stării donoare va depinde de coordonata r sub forma,

$$\Psi_D(\vec{r}) \sim \varphi_0(\vec{r}) \cdot F(r), \qquad (8.7.5)$$

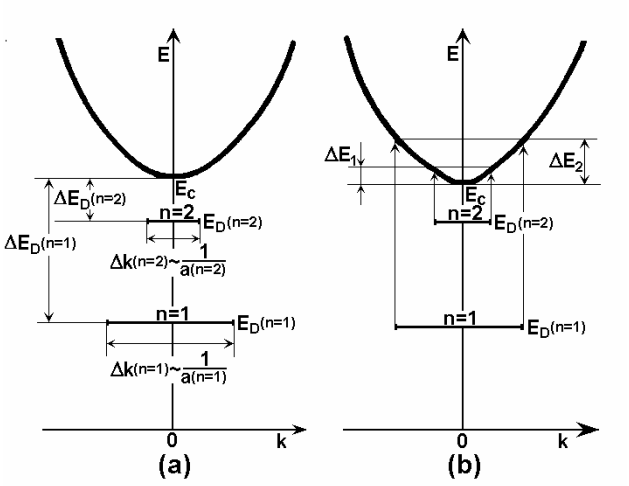


Fig.8.15. Spectrul absorbției intrinseci: a- starea fundamentală (n=1) şi starea excitată (n=2) în spațiul cvasiimpulsului $\vec{k}$; b- tranziții electronice posibile de pe stările de impuritate în banda de conducție, care explică lărgimea finită a liniei de absorbție pe impurități.

unde $\varphi_0(\vec{r})$ este o funcție periodică, având ca perioadă constanta rețelei a_0 . Modelul hidrogenoid este valabil atâta timp cât $a_n >> a_0$. Astfel, putem considera că funcția de undă (8.7.5) a stării de impuritate se comportă ca o funcție periodică, iar pentru $r > a_n$, conform relației (8.7.4), scade foarte rapid. Astfel, se poate considera că starea fundamentală a impurității este localizată în interiorul unei sfere a cărei rază este egală cu raza efectivă Bohr a_n . Pe de altă parte, conform relației de incertitudine $\Delta p \cdot \Delta x \cong \hbar$, rezultă că domeniul de localizare a stării donoare în spațiul $\vec{k}$ va fi dat de,

$$\Delta k \cong \frac{1}{2a_n}. \qquad (8.7.6)$$

Cum $a_n \sim n^2$, rezultă că odată cu creşterea numărului cuantic principal n, regiunea de localizare în spațiul $\vec{k}$ se va micşora. Astfel, stările impurităților donoare se pot reprezenta în spațiul $\vec{k}$ ca în figura 8.15, de unde rezultă că spectrul de absorbție va avea următoarea structură: picul mai larg din domeniul energiilor mai mari ale fotonilor incidenți corespunde tranzițiilor de pe nivelul donor din starea fundamentală (n=1) în banda de conducție în timp ce pentru energii mai mici ale fotonilor se observă picuri mai ascuțite, care corespund stărilor excitate (n=2,3,...). Un exemplu semnificativ în acest scop este reprezentat în figura 8.16, unde se prezintă spectrul de absorbție al Si dopat cu bor. Picurile înguste, care se observă la energii mai mici ale fotonilor, corespund tranzițiilor cu

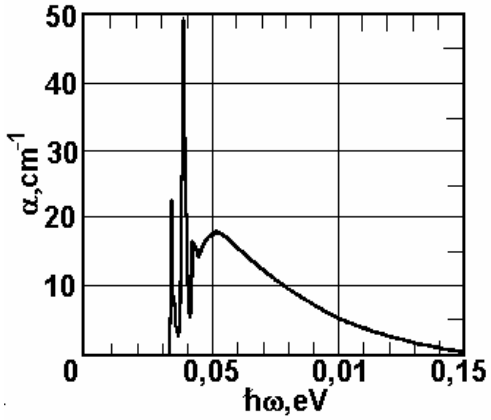


Fig.8.16. Spectrul absorbției extrinseci în cazul Si dopat cu bor.

participarea stărilor excitate ale borului. Absorbția se observă începând cu energii ale fotonilor care corespund tranzițiilor din starea fundamentală (n=1 în formula 8.7.2) şi continuă cu tranziții ale electronilor de pe stările excitate (n=2 ,3,...) în banda de conducție. Pentru energii mai mari ale fotonilor picurile se contopesc într-o bandă de absorbție care corespunde ionizării totale a donorilor.

Coeficientul de absorbție spre energii mai mari ale fotonilor scade deşi densitatea de stări finale creşte odată cu energia fotonilor. Această micşorare a coeficientului de absorbție, după picul mai larg (Fig.8.16), este cauzată de micşorarea rapidă a probabilității de tranziție în punctele mai îndepărtate de minimul benzii de conducție (Fig.8.15). Pentru $k \neq k_0$, unde k_0 este cvasiimpulsul corespunzător minimului benzii de conducție, funcția de undă a tranzițiilor electronului de pe nivelul donor se micşorează*) ca $1/[1+(k-k_0)]^2$. Prin urmare probabilitatea de tranziție a electronului din starea fundamentală în banda de conducție scade odată cu creşterea diferenței $(k-k_0)$, adică cu

*) Kohn W., Sol. Stat.Phys., 5, 257(1957)

creşterea energiei. Astfel scăderea coeficientului de absorbție pentru energii mai mari ale fotonilor decât energia de legătură a electronului de donor, este determinată de faptul că donorul ocupă o regiune limitată în spațiul cvasiimpulsului (Fig.8.15).

Poate avea loc şi o absorbție extrinsecă care corespunde tranzițiilor electronilor din banda de valență pe donorii ionizați din vecinătatea benzii de conducție sau cu tranziții ale electronilor de pe acceptorii ocupați în banda de conducție (tranzițiile din figurile 8.15c şi respectiv, 8.15d). O astfel de absorbție are loc în zona lungimilor de undă mari din vecinătatea pragului de absorbție fundamentală. Energia fotonilor absorbiți în cazul acestor tranziții trebuie să satisfacă condiția,

$$\hbar\omega \geq E_g - \Delta E_{D,A}\,, \tag{8.7.7}$$

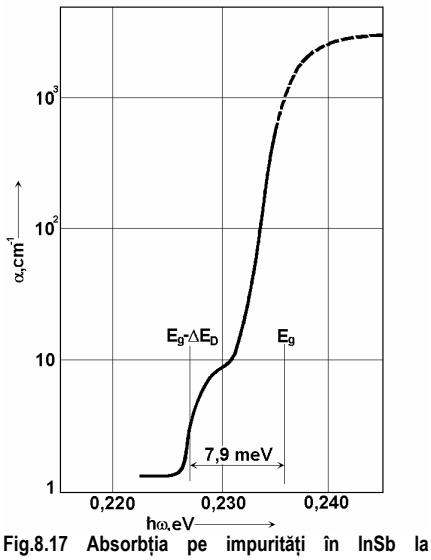


Fig.8.17 Absorbția pe impurități în InSb la $T \approx 10K$.

şi cum pentru nivelele donoare sau acceptoare $\Delta E_{D,A} << E_g$, rezultă că banda de absorbție pentru astfel de tranziții se va situa în vecinătatea absorbției intrinseci. Din aceste motive, acest tip de tranziții se vor manifesta în spectrul de absorbție printr-un prag la energia $E_g - \Delta E_{D,A}$ din apropierea absorbției fundamentale, aşa cum se arată în figura 8.17. In cazul excitării electronului de pe nivelul acceptor E_A la marginea inferioară a benzii de conducție coeficientul de absorbție se poate scrie sub forma,

$$\alpha = AN_A(\hbar\omega - E_g + \Delta E_A)^{1/2}\,, \tag{8.7.8}$$

unde A este o constantă iar N_A este concentrația acceptorilor. Mărimea lui A depinde puternic de natura materialului semiconductor şi dacă exprimăm energia în Ev, concentrația acceptorilor N_A în cm^{-3}, iar α în cm^{-1}, atunci $A \sim 10^{-18}$.

În cazul când în semiconductor există atât impurități donoare cât şi acceptoare, atunci poate avea loc fenomenul de compensare parțială sau totală (§6.7). Astfel, chiar la temperaturi foarte coborâte acceptorii şi donorii sunt parțial sau total ionizați. Sub acțiunea fotonilor cu o energie corespunzătoare, electronii pot trece de pe acceptorii ionizați pe donorii ionizați, devenind neutri atât acceptorii cât şi donorii. Energia necesară pentru realizarea unei astfel de tranziții depinde nu numai de energia de ionizare a donorilor şi acceptorilor ci şi de poziția lor reciprocă în banda interzisă a semiconductorului. Într-adevăr, dacă donorii sunt apropiați spațial de acceptori, atunci pot apare interacțiuni coulombiene care vor modifica nivelele energetice ale electronilor. Prin urmare, energia fotonului pentru realizarea tranziției electronului de pe un acceptor, aflat la distanța r de un donor, se poate scrie sub forma,

$$\hbar\omega = E_g - \Delta E_D - \Delta E_A + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}, \qquad (8.7.9)$$

unde ultimul termen reprezintă energia de interacțiune coulombiană a perechii ionizate donor-acceptor. Cum donorii şi acceptorii nu pot ocupa orice poziție în rețeaua cristalină, rezultă că ei sunt distribuiți conform cu structura periodică a cristalului, iar distanța r pentru diferite perechi donor-acceptor, alese arbitrar, se va modifica discret, conform cu constanta de periodicitate a rețelei cristaline. Pentru o concentrație dată a impurităților în rețeaua cristalină se poate calcula prin metode statistice numărul probabil de impurități cu o anumită distanță r care separă perechea donor-acceptor.

Prin urmare, interacțiunea coulombiană de tipul donor ionizat- acceptor ionizat va determina apariția unui spectru larg de stări posibile plecând de la E_D şi E_A, pentru valori mari ale lui r (când interacțiunea coulombiană se poate neglija), până la stări care se pot situa în banda de conducție sau în banda de valență (pentru valori mici ale lui r, când $(e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r) > E_D + E_A$).

Astfel, perechile dispuse la distanțe mai mici sunt capabile să absoarbă fotoni de energii mai mari în timp ce perechile separate prin distanțe din ce în ce mai mari vor absorbi fotoni cu energii din ce în ce mai mici până se ajunge la valoarea $\hbar\omega = E_g - \Delta E_D - \Delta E_A$. Din aceste motive, forma spectrului de absorbție va prezenta o serie de particularități: pentru perechile donor-acceptor separate prin distanțe mai mari picurile de absorbție se suprapun şi formează o bandă de absorbție în timp ce pentru perechile donor-acceptor separate prin distanțe mai mici spectrul de absorbție va fi discret. Absorbția pe perechile donor-acceptor se află intr-o regiune spectrală foarte apropiată de absorbția intrinsecă şi din acest motiv este dificil de evidențiat experimental. Caracterul discret al spectrului de absorbție pe perechile donor-acceptor poate fi pus în evidență experimental prin analiza spectrelor de fotoluminescență în cazul cristalelor dopate cu donori şi acceptori.

8.8. ABSORBȚIA PE PURTĂTORII DE SARCINĂ LIBERI.

Prin purtători de sarcină liberi noi înțelegem purtătorii de sarcină care se pot deplasa liber în interiorul unei benzi energetice şi care reacționează la acțiunea unor factori externi. Absorbția pe purtătorii de sarcină liberi se caracterizează printr-un spectru continuu, fără o anumită structură, iar coeficientul de absorbție este adesea proporțional cu λ^p, unde λ este lungimea de undă a radiației incidente iar p variază între 1,5 şi 3,5 în funcție de mecanismul de împrăştiere a purtătorilor de sarcină. În urma absorbției unui foton, electronul trece într-o stare cu energie mai mare din aceeaşi

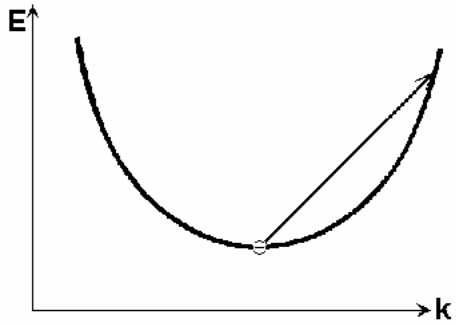


Fig.8.18. Tranziția electronului liber din banda de conducție în urma absorbției unei cuante de lumină din starea cu energie minimă în starea cu energie mai mare.

bandă energetică (Fig.8.18). O astfel de situație se poate realiza numai dacă participă şi o a treia particulă pentru a asigura legea de conservare a cvasiimpulsului. Variația cvasiimpulsului se poate asigura fie prin interacțiunea cu rețeaua cristalină (fononii) fie pe calea împrăştierii pe impuritățile ionizate. Unele aspecte ale teoriei clasice privind absorbția pe purtătorii de sarcină liberi au fost discutate în §8.3 (formulele 8.3.18-8.3.20).

Dacă în formula (8.3.19) înlocuim frecvența ciclică $\omega = 2\pi c/\lambda$ şi frecvența plasmonică $\omega_p = (4\pi e^2 n_0 / m^*)$, unde m^* este masa efectivă a purtătorilor de sarcină iar n_0 este concentrația electronilor liberi, atunci rezultă,

$$\alpha \cong n_0 \lambda^{r+2}. \qquad (8.7.10)$$

Din această relație se observă că în cazul absorbției pe purtătorii de sarcină liberi coeficientul de absorbție este proporțional cu concentrația n_0 şi depinde de mecanismul de împrăştiere prin valoarea lui r. Măsurătorile experimentale au pus în evidență o serie de particularități interesante:

- Coeficientul de absorbție pe purtătorii de sarcină liberi depinde chiar de natura impurităților.

Astfel, pentru Ge cu conducție electronică sa arătat că pentru aceeaşi lungime de undă,

$$\alpha(\text{As}) > \alpha(\text{P}) > \alpha(\text{Sb}),$$

şi, la fel în GaAs, pentru o lungime de undă dată avem,

$$\alpha(\text{S}) > \alpha(\text{Se}) > \alpha(\text{Te}).$$

- Aşa cum se ştie, timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină depinde de concentrația centrilor de împrăştiere.

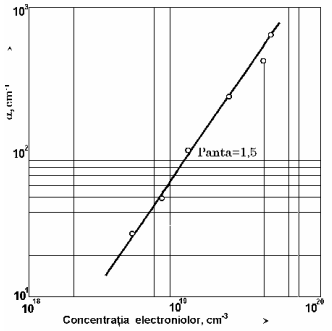


Fig.8.19. Dependența coeficientului de absorbție de concentrația electronilor în cazul Ge dopat cu Sb la temperatura T=4,2K pentru lungimea de undă $\lambda = 2{,}4\mu\text{m}$.

`Din aceste motive, coeficientul de absorbție α nu va mai fi pur şi simplu proporțional cu concentrația electronilor n_0, aşa cum rezultă din relația (8.7.10), deoarece este invers proporțional cu timpul de relaxare (8.3.18).

În figura 8.19 este prezentat coeficientul de absorbție pe purtătorii de sarcină liberi în Ge puternic dopat cu Sb în funcție de concentrația electronilor în scală dublu logaritmică. Panta dependenței lineare este 3/2, ceea ce corespunde coeficientului de absorbție $\alpha \sim N_D^{+3/2}$ şi dacă ținem cont de formula (8.3.18) rezultă că $\tau \sim N_D^{+3/2}$.

8.9. ABSORBȚIA INTRABANDĂ.

Aşa cum s-a subliniat mai sus, particularitățile care apar în spectrul de absorbție pe purtătorii de sarcină liberi sunt determinate de structura complexă a benzilor energetice. Intr-adevăr structura complexă a benzii de valență determină o absorbție selectivă pe golurile libere, iar structura

complexă a benzii de conducție va determina o absorbție selectivă pe electronii liberi. Să ne oprim deocamdată la absorbția selectivă în semiconductorii cu conducție de goluri.

Banda de valență la majoritatea semiconductorilor este formată din trei subbenzi, care sunt separate între ele prin interacțiunea spin-orbită. Structura de benzi care rezultă în urma acestei despicări este ilustrată în figura 8.20. In semiconductorii cu conducție de goluri sunt posibile trei tipuri de tranziții optice:

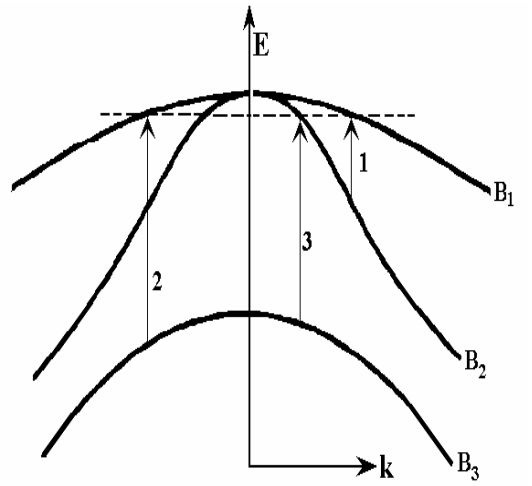


Fig.8.20. Tranziții optice în cazul absorbției selective pe golurile libere: B_1 -subbanda golurile grele; B_2 - subbanda golurilor uşoare; B_3 - subbanda golurilor cu masă medie.

(a) absorbția fotonilor cu tranziții din banda golurilor uşoare în banda golurilor grele (tranzițiile 1 din figura 8.20);

(b) absorbția fotonilor cu tranziții din subbanda B_3 în subbanda B_2 (tranzițiile 3 din figura 8.20);

(c) absorbția fotonilor cu tranziții din subbanda B_3 în subbanda golurilor grele (tranzițiile 2 din figura 8.20).

Astfel de tranziții au fost observate în mai mulți semiconductori şi interpretarea lor este legată direct de poziția nivelului Fermi în raport cu banda de valență sau de gradul de dopare a semiconductorului. Coeficientul de absorbție în cazul acestor tranziții este proporțional cu concentrația golurilor. Acest tip de absorbție nu se observă în cazul semiconductorilor cu conducție electronică. În urma unor calcule riguroase a structurii benzii de valență la Ge şi, utilizând date obținute prin diferite metode experimentale, s-a constatat o bună concordanță între teoria absorbției cauzată de tranziții între subbenzile din banda de valență şi măsurătorile experimentale. În spectrul de absorbție al Ge (Fig.8.21) picul cu energia de 0,4eV este atribuit tranzițiilor $B_3 \rightarrow B_1$, iar picul cu energia de 0,3eV

corespunde tranzițiilor $B_3 \rightarrow B_2$. Aceste două picuri, la temperatura T=300K, când nivelul Fermi se află în vecinătatea maximului absolut al benzii de valență, se suprapun (Fig.8.21). Picul mai larg din zona energiilor mai mici ale fotonilor este atribuit tranzițiilor $B_2 \rightarrow B_1$.

În semiconductorii cu conducție electronică este posibilă, de asemenea, absorbția selectivă pe purtătorii de sarcină liberi datorită tranzițiilor care se pot realiza între subbenzile din banda de conducție. De exemplu, în GaP cu conducție electronică s-a pus în evidență un pic de absorbție cu pragul la 0,27eV dinspre domeniul fotonilor cu energii mai mici (Fig.8.22a) şi s-a constatat că

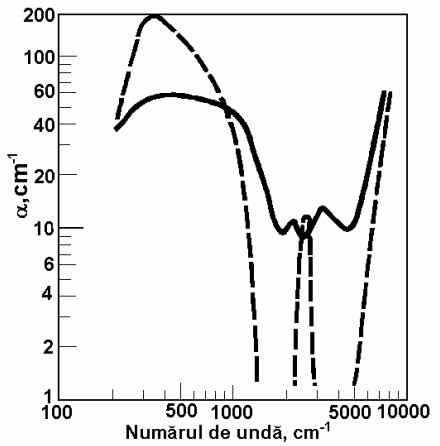


Fig.8.21. Absorbția selectivă în Ge cu conducție de goluri la 300K (curba plină) şi la 77K (curba formată din linie întreruptă).

valoarea acestui prag de absorbție creşte odată cu concentrația electronilor. Acest tip de absorbție a fost atribuit tranzițiilor directe intrabandă din minimul X_1 în minimul X_3 (Fig.8.22b). În cazul măsurătorilor efectuate pe compusul ternar $GaAs_{1-x}Px$, cu diferite valori ale parametrului de compoziție x, s-a stabilit că, în conformitate cu acest model, picul de absorbție dispare când minimul Γ_1 atinge valoarea cea mai mică şi toți electronii trec în el. De asemenea, au fost puse în evidență tranziții indirecte între minimele aceleiaşi subbenzi dar aflate în puncte diferite din spațiul vectorilor de undă k. De exemplu, s-a stabilit că în cazul absorbției în GaAs cu conducție electronică se observă un maxim larg, cu pragul energiei fotonilor la ~0,3eV, dinspre valorile mici ale energiei fotonilor. Acest tip de absorbție a fost atribuit tranzițiilor din minimul [000] în minimul [111], iar intensitatea acestei absorbții creşte odată cu creşterea concentrației electronilor liberi.

8.10. ABSORBȚIA PE OSCILAȚIILE REȚELEI CRISTALINE.

În afară de absorbția fotonilor cu tranziții ale electronilor între stările energetice din interiorul aceleiaşi benzi sau dintr-o bandă în alta cât şi de absorbția extrinsecă poate avea loc şi absorbția fotonilor din infraroşu care determină excitarea oscilațiilor termice ale rețelei cristaline şi care uneori

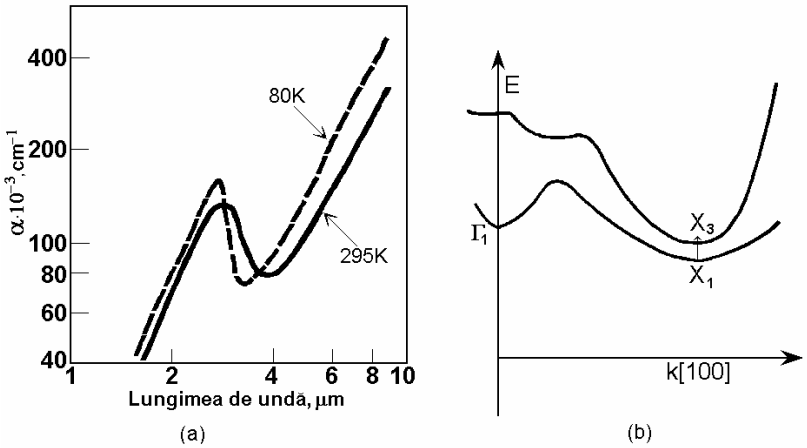


Fig.8.22. Spectrul absorbției selective pe electronii liberi din GaAs (a) şi un fragment din structura benzii de conducție care corespunde tranzițiilor directe din punctul $[100]$ **între minimele subbenzilor** X_1 **şi** X_2 **(b).**

se suprapune peste tipurile de absorbție analizate mai sus. În Capitolul IV noi am analizat în detaliu spectrul oscilațiilor termice ale rețelei cristaline. Absorbția radiației electromagnetice va avea loc numai dacă, pe seama energiei fotonului absorbit, apar fononi suplimentari. Din acest motiv, acest tip de absorbție mai poartă denumirea de ***absorbție fononică*** a radiației electromagnetice.

La început să presupunem că un foton cu vectorul de undă $\vec{q}$ determină apariția unui fonon cu vectorul de undă $\vec{K}$. Astfel, conform legii de conservare a cvasiimpulsului, ar fi necesar ca $\vec{q} = \vec{K}$, dar, aşa cum ştim din analiza tranzițiilor directe din absorbția bandă-bandă, pentru fotonii radiației din infraroşu, vectorul de undă $\vec{q}$ este foarte mic şi deci şi vectorul de undă $\vec{K}$, asociat fononului ar trebui să fie foarte mic. În aceste condiții, cum energia fononului acustic $\hbar\omega(\vec{K})$ este foarte mică, rezultă că fononul care apare ar trebui să fie un fonon optic cu $\vec{K} \cong 0$. Prin urmare absorbția radiației electromagnetice se va realiza numai în acele cristale în care deplasările atomilor, cauzate de ramura optică a oscilațiilor, vor determina apariția momentelor dipolare şi nu ar trebui să se manifeste în cristalele unor semiconductori de tipul Ge sau Si.

Fononul generat în urma absorbției unui foton, conform legii de conservare a impulsului, trebuie să aibă orientarea vectorului de undă pentru fotonul absorbit. Radiația luminoasă, aşa cum se ştie, constă din unde electromagnetice transversale. Momentul dipolar variabil, indus în rețeaua cristalină de vectorul electric al undei luminoase, va fi orientat la fel ca şi câmpul electric al radiației luminoase, adică unda electromagnetică transversală va determina apariția oscilațiilor transversale

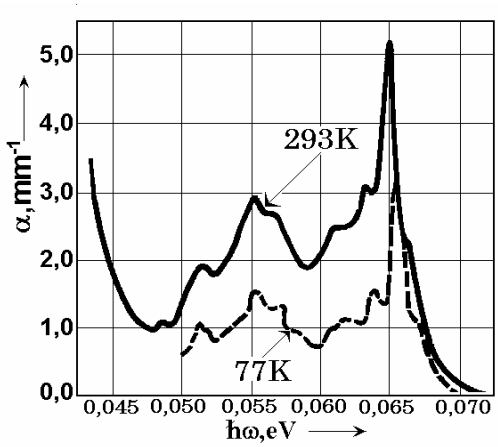


Fig.8.23. Spectrul absorbției fononice în GaAs în domeniul energiilor de la 0,04 eV la 0,07eV la T=77K şi T=293K.

(OT) ale atomilor din rețea. Prin urmare, absorbția unifononică optică poate determina numai apariția fononilor OT şi numai în acele cristale unde este posibilă realizarea unui moment electric dipolar variabil în celula elementară, adică în cristalele în care legătura chimică are un caracter ionic pronunțat. Intr-adevăr, acest tip de absorbție s-a observat experimental în cristalele cu legătură ionică ca de exemplu NaCl, LiF, KBr, etc. Coeficientul de absorbție unifononică în acest caz este destul de mare ($\alpha \sim 10^4\,\mathrm{cm}^{-1}$), iar picurile de absorbție sunt foarte înguste.

Absorbția optică pe oscilațiile rețelei cristaline s-a observat şi în semiconductorii în care predomină legătura chimică covalentă, dar absorbția de acest tip este ***multifononică***. Fotonul este absorbit nu numai de un singur fonon, ci de o combinație de mai mulți fononi pentru un cristal dat, iar în aceste combinații pot intra atât fononii acustici cât şi fononii optici. In această situație nu mai este obligatorie condiția ca vectorii de undă pentru fononii generați să aibă valori mici.

Sa ilustrăm această afirmație în cazul absorbției bifononice a unui foton. Legile de conservare a energiei şi a cvasiimpulsului se pot scrie sub forma,

$$\hbar\omega = \hbar\omega(\mathrm{K}_1) \pm \hbar\omega(\mathrm{K}_2); \quad \hbar\vec{\mathrm{q}} = \hbar\vec{\mathrm{K}}_1 \pm \hbar\vec{\mathrm{K}}_2, \tag{8.10.1}$$

unde semnul „+" corespunde generării a doi fononi, iar semnul „-" corespunde generării fononului cu vectorul de undă $\vec{\mathrm{K}}_1$ atunci când este absorbit fotonul cu vectorul de undă $\vec{\mathrm{q}}$ şi fononul cu vectorul de undă $\vec{\mathrm{K}}_2$. Când în actul de absorbție a unui foton participă doi fononi, în legea de

conservare a impulsului nu se înregistrează mărimile impulsurilor celor doi fononi, ci numai suma lor (în cazul generării a doi fononi) sau diferența lor (în cazul generării unui fonon şi a absorbției altui fonon). Ținând cont de faptul că $q << K_1, K_2$, legea de conservare a impulsului (8.10.1) va avea forma $\hbar\vec{K}_1 \pm \hbar\vec{K}_2 \approx 0$. Astfel, în cazul generării a doi fononi $\vec{K}_1 \approx -\vec{K}_2$, iar în cazul absorbției unui fonon şi a generării altui fonon $\vec{K}_1 \approx \vec{K}_2$.

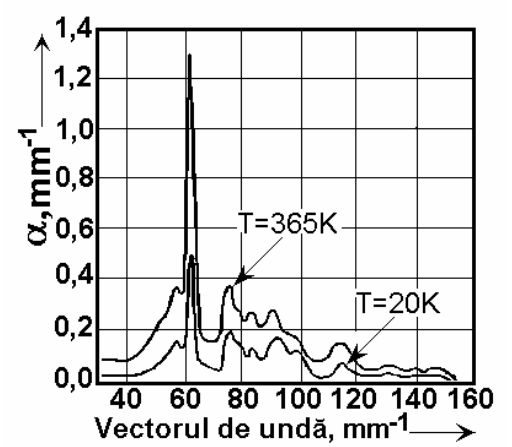


Fig.8.24. Spectrul absorbției fononice în Si la T=20K şi la T=365K.

Combinațiile posibile de fononi care să satisfacă aceste reguli, cât şi a altor reguli de selecție, sunt foarte diverse, ceea ce face ca spectrele de absorbție fononică să fie foarte complexe. Mai mult, valoarea coeficientului de absorbție pentru acest tip de procese multiparticulă este mică, iar picurile de intensitate slabă se suprapun deoarece sunt foarte apropiate, cea ce face să fie foarte dificil de identificat.

Spectrul absorbției multifononice constă dintr-o bandă largă în infraroşu pe fondul căreia apar picurile de rezonanță pentru combinațiile cele mai probabile ale fononilor. Un astfel de spectru este ilustrat în figura 8.23 pentru GaAs.

In cazul cristalelor homopolare, de tipul Si sau Ge, predomină legătura covalentă şi nu există momente dipolare permanente. Cu toate acestea şi în aceste cristale se observă absorbția fononică dar, evident, acesta este un proces de ordinul al doilea: radiația electromagnetică induce dipoli, care apoi interacționează cu radiația, proces în urma căruia sunt generați fononi. În figura 8.24 este ilustrată absorbția fononică în cristalul homopolar de Si la T=20K şi respectiv, T=365K, iar identificarea picurilor este prezentată in Tabelul 8.2. Dacă notăm cu AL şi AT fononii din ramura acustică longitudinală şi respectiv, transversală, iar cu OL şi OT fononii din ramura optică longitudinală şi respectiv, transversală, atunci cele mai probabile combinații ale fononilor în procesul de absorbție sunt: 3OT, 2OT+OL, OT-OL, OT+AT şi OT+AT.

Aşa cum se ştie, fononii descriu oscilațiile atomilor din nodurile rețelei cristaline şi nu sunt localizați în cristal ci aparțin cristalului în totalitate. Dacă în cristal sunt atomii unor impurități, atunci ei vor participa la oscilațiile termice ale rețelei dar frecvențele şi caracterul acestor oscilații vor fi diferite

de cele ale atomilor din rețeaua cristalină care formează cristalul. În afară de aceasta, oscilațiile atomilor de impuritate vor fi localizate.

Tabelul 8.2.

Vectorul de undă, mm^{-1}	Energia fononilor, eV	Tipul fononilor*)
144,8	0,1795	3OT
137,8	0,1708	2OT+OL
130,2	0,1614	2OT+AL
96,4	0,1195	2OT
89,6	0,1111	OT+OL
81,9	0,1015	OT+AL
74,0	0,0917	OL+AL
68,9	0,0756	OT+AT
61,0	0,072	OL+AT
OT=0,0598eV,	OL=0,0513eV,	AL=0,0414, AT=0,0158

Din aceste motive, în spectrul de absorbție fononică în cristalele cu impurități, se observă picuri înguste care corespund absorbției pe ***oscilațiile localizate*** ale atomilor de impuritate. Frecvențele acestor oscilații sunt specifice pentru fiecare tip de impuritate şi, din aceste motive spectroscopia absorbției fononice, se poate utiliza pentru studierea impurităților în cristale. Evident, pentru a studia spectrele absorbției fononice pe impurități este necesară o cunoaştere prealabilă foarte amănunțită a spectrelor de absorbție fononică intrinsecă (în cristalele pure).

În continuare vom sublinia încă un mecanism interesant de interacțiune a luminii cu oscilațiile termice ale rețelei cristaline în cazul difuziei (împrăştierii) luminii pe fononi. Trecând prin cristal, fotonul îşi poate modifica energia şi impulsul datorită interacțiunii cu oscilațiile termice ale rețelei cristaline. În acest caz, fotonul nu este absorbit ci transmite rețelei numai o fracțiune din energia sau din impulsul său.

Prin urmare, iradiind cristalul cu lumină monocromatică, se poate constata că la ieşirea din cristal fotonii au o frecvență modificată, iar vectorii de undă au valori diferite. Difuzia fotonilor pe fononii optici este cunoscută sub denumirea de ***difuzia Raman*** sau ***efectul Raman***, iar difuzia pe fononii acustici este cunoscută sub numele de ***difuzia Brillouin*** sau ***efectul Brillouin***.

8.11. ABSORBȚIA EXCITONICĂ.

Mai întâi să vedem ce sunt excitonii. Din §8.6 rezultă că o pereche electron-gol se realizează atunci când fotonii de energie mai mare decât banda energetică interzisă E_g sunt absorbiți într-un cristal. Atât electronul cât şi golul sunt liberi şi se pot mişca independent în cristal. Dar, deoarece un electron şi un gol au o interacțiune coulombiană de atracție, este posibil să se formeze stări legate stabile ale celor două particule. Energia fotonului, necesară pentru a crea o pereche legată va fi mai mică decât energia E_g. Perechea legată electron-gol este cunoscută sub numele de ***exciton***. El se poate deplasa liber prin cristal, transportând energie de excitație, dar nu sarcină. Astfel, un exciton este o stare mobilă excitată şi neutră a unui cristal. Un exciton se poate deplasa prin cristal şi există o probabilitate finită de a ceda energia sa de formare prin actul de

recombinare (se spune că un exciton recombină atunci când electronul trece pe starea liberă (golul) din care a provenit). Datorită neutralității sale electrice, excitonul nu contribuie direct la conductibilitatea electrică.

Excitonii pot fi analizați în două aproximații limită diferite:

(a) una datorită lui Mott şi Wannier, în care excitonul este slab legat, cu distanța dintre particulele electron-gol mare în comparație cu constanta rețelei cristaline (Fig.8.25a).

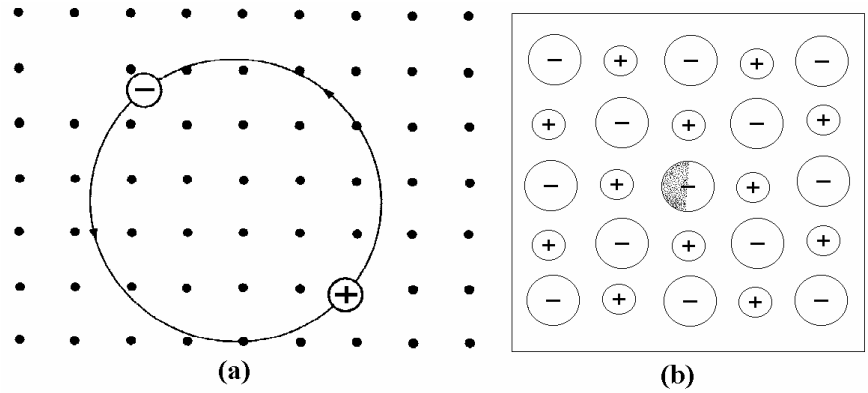


Fig.8.25. Reprezentarea schematică a excitonilor slab legați(a) şi strâns legați(b): a- excitonul arătat aici este un exciton de tip Mott-Wannier. El este slab legat, având o distanță medie electron-gol mult nai mare decât constanta rețelei cristaline; b-excitonul reprezentat aici este un exciton puternic legat sau un exciton Frenkel. El este localizat pe un atom în planul (100) al unui cristal de halogenură alcalină. Un astfel de exciton se poate deplasa ca o undă în cristal însă electronul rămâne întotdeauna apropiat de gol.

Aceşti excitoni se numesc ***excitoni slab legați*** sau ***excitoni Mott-Wannier***;

(b) cealaltă datorită lui Frenkel, în care excitonul este considerat ca fiind puternic legat (Fig.8.25b). Aceşti excitoni se numesc ***excitoni puternic legați*** sau ***excitoni Frenkel***.

A.EXCITONII SLAB LEGAȚI.

Dacă dimensiunile excitonului sunt mari($\sim 100a_0$) în comparație cu constanta rețelei cristaline a_0, atunci interacțiunea dintre electron şi gol poate fi imaginată ca o interacțiune coulombiană a două sarcini punctiforme, micşorată de ε ori, unde ε este constanta dielectrică relativă a cristalului. Dacă notăm cu $\vec{r}_n$ şi $\vec{r}_p$ vectorii de poziție ai electronului şi respectiv, golului, atunci ecuație lui Schrödinger pentru sistemul electron-gol va avea forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n^*}\nabla_{\vec{r}_n}^2-\frac{\hbar^2}{2m_p^*}\nabla_{\vec{r}_p}^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\,|\,\vec{r}_n-\vec{r}_p\,|}\right]\Psi(\vec{r}_n,\vec{r}_p)=E_{ex}\Psi(\vec{r}_n,\vec{r}_p)\,, \qquad (8.11.1)$$

unde $\nabla^2_{\vec{r}_n}$ şi $\nabla^2_{\vec{r}_p}$ sunt operatorii Laplace în coordonatele electronului şi golului, iar E_{ex} este energia excitonului. Mai departe, să notăm cu $\vec{R}$ vectorul de poziție al centrului de masă pentru sistemul electron-gol, iar cu $\vec{r}$ poziția relativă a electronului şi golului, adică,

$$\vec{R} = \frac{m_n^*\vec{r}_n + m_p^*\vec{r}_n}{m_n^* + m_p^*}; \qquad \vec{r} = \vec{r}_n - \vec{r}_p, \tag{8.11.2}$$

În noile coordonate, ecuația (8.11.1) se poate scrie sub forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M^*}\nabla^2_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2m^*_{\vec{r}}}\nabla^2_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \mid \vec{r} \mid}\right]\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E_{ex}\Psi(\vec{r},\vec{R}), \tag{8.11.3}$$

unde $\Psi(\vec{r},\vec{R})$ este funcția de undă a sistemului în noile variabile, m_r^* este masa efectivă redusă, iar M^* este masa totală a celor două particule, adică,

$$m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}; \qquad M^* = m_n^* + m_p^*. \tag{8.11.4}$$

Deoarece cele două mişcări se separă şi deci funcțiile de undă proprii ale stărilor excitonice, care satisfac ecuația (8.11.3), au forma,

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \varphi(\vec{r})\cdot e^{i(\vec{k}_e\cdot\vec{R})} \tag{8.11.5}$$

unde $\vec{k}_e = \vec{k}_n + \vec{k}_p$ este vectorul de undă al excitonului. Unda plană $e^{i(\vec{k}_e\cdot\vec{R})}$ descrie mişcarea liberă a excitonului, iar funcția de undă $\varphi(\vec{r})$ descrie starea mişcării interne a excitonului, adică mişcarea excitonului în raport cu centrul de masă. Înlocuind (8.11.5) în (8.11.3) rezultă,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_r^*}\nabla^2_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \mid \vec{r} \mid}\right]\varphi(\vec{r}) = \left(E_{ex} - \frac{\hbar^2\vec{k}_e}{2M^*}\right)\varphi(\vec{r}) = E'_{ex}\varphi(\vec{r}). \tag{8.11.6}$$

Această ecuație are soluții şi spectru de tip hidrogenoid, cu singura deosebire că în relațiile corespunzătoare pentru atomul de hidrogen masa electronului liber m_o trebuie înlocuită cu masa redusă electron-gol m_r^*, iar constanta dielectrică ε_0 trebuie înlocuită cu constanta dielectrică a cristalului $\varepsilon\varepsilon_0$. Astfel, putem scrie,

$$\varphi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(\vec{r})\cdot Y_{l,m}(\theta,\varphi)\ ; \tag{8.11.7}$$

$$E'_{ex} = E_{ex} - \frac{\hbar^2 \vec{k}_e}{2M^*} = E_g - \frac{e^4 m_r^*}{2(4\pi\hbar\varepsilon\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} \ , \qquad (8.11.8)$$

unde nivelele energetice sunt raportate la extremitatea superioară a benzii de valență. Relația (8.11.8) se mai poate scrie sub forma,

$$E_{ex}^n = E_g + \frac{\hbar^2 \vec{k}_e}{2M^*} - \frac{e^4 m_r^*}{2(4\pi\hbar\varepsilon\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \qquad (8.11.9)$$

Formarea excitonilor, ca mecanism de absorbție a luminii, poate avea loc atât prin tranziții directe cât şi indirecte. În cazul tranzițiilor directe, legea de conservare a vectorului de undă $\vec{k}$ a fost stabilită în §8.6 şi are forma,

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \cong 0. \qquad (8.11.10)$$

Cum $\vec{k}_i$=0 (electronul ocupă o stare din banda de valență), iar $\vec{K}_f = \vec{k}_e = \vec{k}_n + \vec{k}_p$, din (8.11.10) rezultă că vectorul de undă al excitonului va trebui să satisfacă relația,

$$\vec{k}_e = \vec{k}_n + \vec{k}_p \cong 0, \qquad (8.11.11)$$

care arată că prin tranziții directe pot apare numai excitoni cu vectorul de undă $\vec{k}_e \cong 0$. În aceste condiții relația (8.11.9) se poate scrie sub forma,

$$E_{ex}^n = E_g - \frac{e^4 m_r^*}{2(4\pi\hbar\varepsilon\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \qquad (8.11.12)$$

Energia stării fundamentale excitonice se obține punând n=1 în relația (8.11.12), adică,

$$E_{ex}^1 = E_g - \frac{e^4 m_r^*}{2(4\pi\hbar\varepsilon\varepsilon_0)^2} \cdot \qquad (8.11.13)$$

Energia de legătură a excitonului este dată de relația,

$$E_{leg} = E_c - E_{ex}^1 = E_c - (E_c - E_v) + \frac{e^4 m_r^*}{2(4\pi\hbar\varepsilon\varepsilon_0)^2} = \frac{e^4 m_r^*}{2(4\pi\hbar\varepsilon\varepsilon_0)^2} \ , \qquad (8.11.14)$$

deoarece energia a fost socotită de la marginea superioară a benzii de valență ($E_v = 0$). Dacă introducem (8.11.14) în (8.11.12) rezultă,

$$E_{ex}^{n} = E_g - \frac{E_{leg}}{n^2} \cdot \qquad (8.11.15)$$

În figura 8.26a sunt ilustrate nivelele energetice ale unui exciton al cărui centru de masă este în repaus. Absorbția excitonică, adică excitarea electronului din banda de valență sub acțiunea unei cuante de lumină pe nivelul excitonic E_{ex}^{n} se poate realiza numai dacă energia fotonilor absorbiți $\hbar\omega_n$ satisface condiția,

$$\hbar\omega_n = E_g - \frac{E_{leg}}{n^2}; \qquad n = 1, 2, 3 \ldots . \cdot \qquad (8.11.16)$$

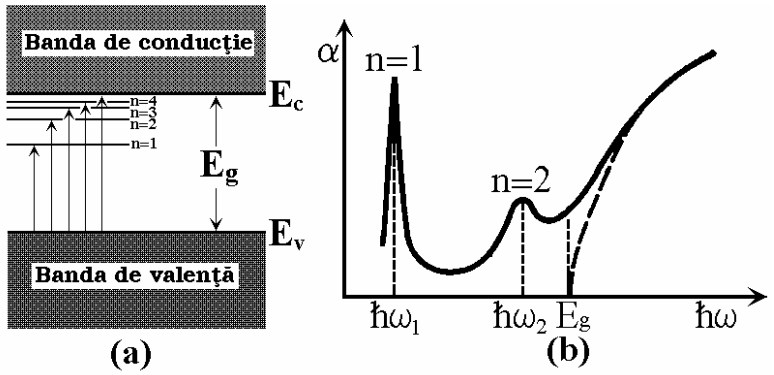


Fig.8.26. Absorbția excitonică: a-nivelele energetice ale unui exciton cu centrul de masă este în repaus. Tranzițiile optice de la marginea superioară a benzii de valență sunt indicate prin săgeți. Linia de absorbție a excitonului, de cea mai joasă frecvență la zero absolut este la $\hbar\omega_1 = E_g - E_{leg}$; b-reprezentarea schematică a spectrului de absorbție excitonică într-un semiconductor cu benzi energetice directe. Prin linie întreruptă este marcat pragul de absorbție fundamentală fără a ține cont de absorbția excitonică.

De aici rezultă că în cazul absorbției excitonice se va observa un spectru discret, format dintr-o serie spectrală hidrogenoidă în care picurile se apropie de pragul de absorbție pe măsură ce creşte numărul cuantic principal n, iar energia fotonilor $\hbar\omega_n$ se apropie de E_g (Fig.8.26b).

Liniile discrete ale spectrului excitonic se lărgesc pe măsură ce temperatura creşte, iar numărul liniei spectrale n este mai mare. Lărgirea liniei spectrale odată cu creşterea temperaturii este cauzată de o serie de factori (interacțiunea excitonilor cu fononii, cu purtătorii de sarcină liberi sau cu impuritățile) de care noi nu am ținut cont. Modificări ale spectrului de absorbție excitonică apar nu numai pentru energii ale fotonilor când,

$$E_g - E_{leg} \le \hbar\omega_n \le E_g ,$$

Dar şi pentru energii mai mari când,

$$\hbar\omega_n \ge E_g .$$

În acest domeniu de energii, spectrul de absorbție este continuu şi constă, pe de o parte, din suprapunerea liniilor spectrului excitonic discret la numere cuantice mari şi, pe de altă parte, din spectrul de absorbție bandă-bandă, analizat în §8.6. În cristalele cu energetice indiscrete, de asemenea, este posibilă formarea excitonilor, dar în actul formării este obligatorie participarea fononilor. Astfel, marginea spectrului de absorbție excitonică (n=1), dinspre energii mici ale fotonilor, când tranzițiile indirecte se realizează cu absorbție sau emisie de fononi, se determină din legile de conservare,

$$\hbar\omega_1 = E_g - E_{leg} - \hbar\omega_K ; \qquad (8.11.17)$$

$$\hbar\omega_1^{'} = E_g - E_{leg} + \hbar\omega_K . \qquad (8.11.18)$$

unde $\hbar\omega_K$ este energia fononilor. În acest caz există trei tipuri de interacțiuni simultane în cristal şi anume:

(a) interacțiunea electronului cu radiația luminoasă;
(b) interacțiunea coulombiană a electronului cu golul;
(c) interacțiunea electronului cu fononii.

Aşa cum se poate arăta, participarea fononilor „şterge" caracterul discret al spectrului excitonic corespunzător tranzițiilor în stările excitonice legate, şi pe de altă parte, modifică pragul absorbției bandă-bandă în cazul tranzițiilor indirecte la fel ca în cazul tranzițiilor directe analizate mai sus.

B.EXCITONII PUTERNIC LEGAȚI.

În cazul unui exciton de tip Frenkel, excitația este localizată lângă un atom izolat, în sensul că starea liberă (golul) este, de obicei, pe acelaşi atom ca şi electronul, deşi perechea poate fi oriunde în cristal. Un exciton de tip Frenkel este în mod esențial o stare excitată a unui atom izolat, dar excitația se poate deplasa de la un atom la altul, după cum este intensitatea cuplajului dintre vecini.

În cristalele halogenurilor alcaline (NaCl, NaBr, KCl, KBr, etc.) excitonii de energie minimă sunt localizați pe ionii negativi de hologen (Fig.8.25b), deoarece au nivele de excitare electronică mai coborâte decât ionii pozitivi. Cristalele halogenurilor alcaline în stare pură sunt transparente în regiunea vizibilă a spectrului, dar în regiunea ultravioletă a spectrului prezintă o structură considerabilă*) în absorbția spectrală. În figura 8.27 sunt prezentate spectrele de absorbție ale straturilor subțiri de halogenuri alcaline din NaCl şi NaBr la temperatura T=80K. Este de aşteptat ca excitonii cu energia cea mai mică să fie localizați pe ionii negativi de halogen deoarece aceştia au o

*) T. E. Eby, K.J.Teegraden, D.B. Dutton,Phys.Rev.,**116**,1099(1959).

energie de excitare mai mică decât ionii pozitivi. De exemplu, ionul de brom Br^- are aceeaşi structură electronică ca şi Kr, iar excitonul cu energia minimă de formare corespunde tranziției din

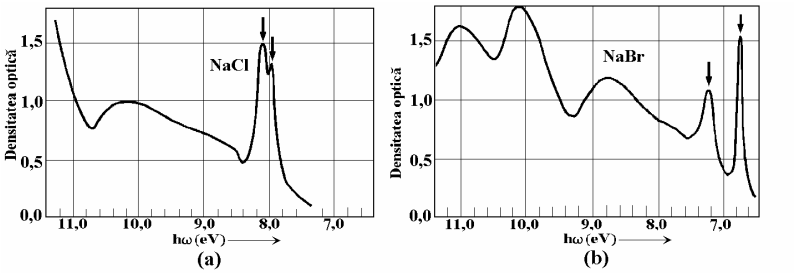
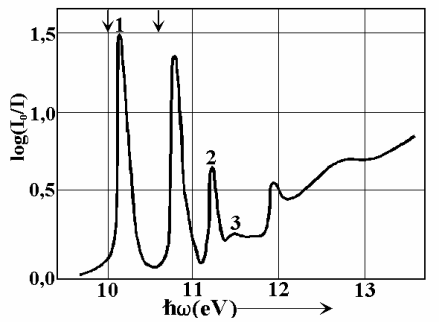


Fig.8.27. Spectrele de absorbție optică în straturile subțiri de halogenuri alcaline de NaCl (a) şi NaBr (b). Structura de dublet este marcată prin săgeți.

starea fundamentală $4p^6$ în starea $4p^5 5s$, care este despicată datorită interacțiunii spin-orbită. Prin urmare, ținând cont de faptul că nu se produc electroni şi goluri libere atunci când lumina este absorbită în regiunea maximului de absorbție, este foarte probabil ca această absorbție să ducă la crearea de excitoni strâns legați. O structură de dublet este evidentă atât la NaCl, cât mai ales la NaBr. Această structură este similară cu structura de dublet a stărilor excitate de cripton, care are acelaşi număr de electroni ca şi ionul Br^-. Asemănarea structurilor de dubleți vine în sprijinul identificării stărilor excitate de cea mai joasă energie din halogenurile alcaline.



Fug.8.28. Spectrul de absorbție într-un strat subțire de cripton la temperatura T=20K.

În figura 8.28 este prezentat spectrul de absorbție a unui strat subțire de cripton la temperatura T=20K. Se poate observa că valoarea maximă a coeficientului de absorbție este foarte mare $(\alpha \approx 10^6 cm^{-1})$. Cele două săgeți din partea superioară a spectrului corespund excitării criptonului atomic din starea $4p^6$ în starea $4p^5 5s$, care este despicată datorită interacțiunii spin-orbită. Atomul liber de cripton are energia de excitare cea mai coborâtă de 9,99eV, care în cristal

este de 10,17 eV. Cum banda interzisă a cristalului este de 11,7eV, rezultă că energia de legătură a excitonului va fi,

$$E_{leg} = 11{,}7 - 10{,}17 = 1{,}53\text{eV}.$$

Din modelul lui Frenkel rezultă că raza excitonului strâns legat este ≈ 2 Å.

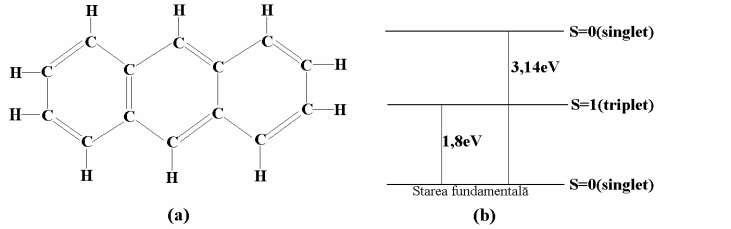


Fig.8.29. Structura chimică a antracenului (a) şi stările excitonice inferioare ale antracenului (b). Spinul electronic este notat cu S.

Cristalele moleculare oferă, de asemenea, exemple de excitoni de tip Frenkel sau excitoni puternic legați. In cristalele moleculare legătura covalentă în interiorul unei molecule este puternică în comparație cu legătura Van dr Waals dintre molecule. Liniile de excitație electronică ale unei molecule libere vor apărea în solidul cristalin ca o excitație cu o deplasare slabă.

La temperaturi coborâte liniile de excitație din solid sunt foarte nete, deşi structura lor poate fi mai complicată în solid decât în moleculă. În astfel de cristale energiile excitonice sunt mult mai strâns legate de proprietățile spectroscopice ale moleculei izolate decât de modelul Mott-Wannier discutat mai sus. Cristalele de antracen $C_{14}H_{10}$ (Fig.8.29a) au fost cele mai studiate privind excitonii.

Nivelele excitonice inferioare ale antracenului sunt indicate în figura 8.29b. Tranziția optică dintre starea fundamentală (singlet) şi starea electronică excitată cea mai coborâtă (triplet) nu este o tranziție dipolară electrică permisă, dar probabilitatea de tranziție nu este nulă şi poate fi produs un număr apreciabil de excitoni triplet prin iradierea cristalului cu energia de 1,79eV. Doi excitoni triplet se pot combina pentru a forma un exciton singlet cu energia de 3,14eV, excesul de energie fiind preluat de fononi. Excitonul de 3,14eV este legat de starea fundamentală printr-o tranziție permisă, iar fotonul emis cu energia de 3,14 eV este detectat experimental.

Există multe sisteme pentru care solidul molecular posedă stări electronice excitate triplet, suficient de apropiate ca energie de starea fundamentală singlet, pentru ca stările excitonice triplet să fie dens populate la temperatura camerei.

8.12. INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI ASUPRA ABSORBȚIEI FUNDAMENTALE.

A.INFLUENȚA PRESIUNII.

Dacă cristalul semiconductor este supus la o comprimare hidrostatică, atunci distanța interatomică se micşorează, iar lărgimea benzii energetice interzise E_g creşte (Fig.5.30). O astfel de situație se constată la semiconductorii cu benzi energetice directe interzise, iar pragul de absorbție fundamentală se deplasează spre lungimi de undă mai mici. În cazul semiconductorilor cu benzi energetice indirecte interzise se constată o dependență mult mai complexă a lui E_g de presiunea hidrostatică p. De exemplu, la Ge, aşa cum se poate vedea din figura 8.30a, odată cu creşterea presiunii hidrostatice, E_g creşte, iar la Si invers, se micşorează. La $GaAs$, odată cu creşterea presiunii hidrostatice minimul absolut al benzii de conducție pentru tranzițiile directe se deplasează în

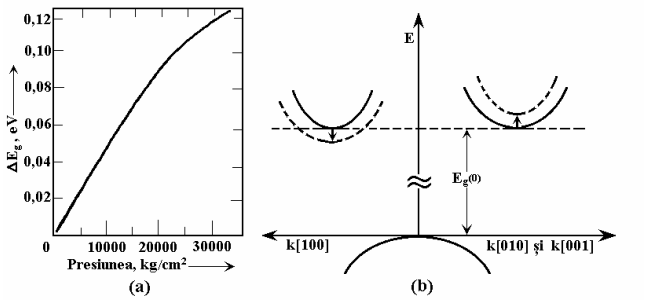


Fig.8.30. (a) - variația lărgimii benzii energetice la Ge în funcție de presiune şi (b) - reprezentarea schematică a minimelor longitudinale şi transversale a benzii de conducție în Si sub acțiunea comprimării pe direcția $[100]$.

sus mai repede decât minimul pentru tranzițiile indirecte şi deci, odată cu creşterea presiunii, $GaAs$ poate deveni semiconductor cu tranziții indirecte.

Comprimarea hidrostatică sau dilatarea cristalului poate determina deplasarea pozițiilor diferitelor minime ale suprafețelor izoenergetice din banda de conducție. Ca urmare a aplicării unei presiuni se modifică structura energetică a cristalului datorită redistribuirii electronilor, care trec pe stări cu energii mai mici. Constantele elastice se modifică la aplicarea unei presiuni exterioare. În figura 8.30b sunt reprezentate schematic deplasările benzilor longitudinale şi transversale ale minimelor benzii de conducție în Si sub acțiunea comprimării după direcția $[100]$.

B.INFLUENȚA CÂMPULUI ELECTRIC EXTERN.

Sub acțiunea câmpului extern benzile energetice ale semiconductorului se înclină şi electronii din banda de valență pot tunela în banda de conducție. Din figura 8.31a rezultă că înălțimea triunghiului barierei de potențial, la înclinarea benzii, este egală cu E_g, iar lărgimea d, conform relației cunoscute dintre tensiunea U a câmpului electric E şi distanța x ($U = exE$), este egală cu,

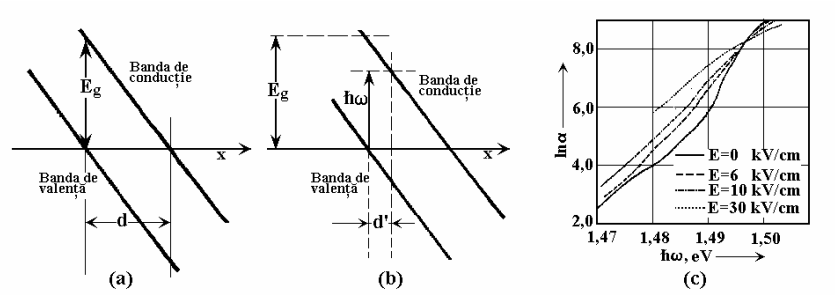


Fig.8.31. Tunelarea electronilor din banda de valență în banda de conducție în absența absorbției fotonilor (a) şi în prezența absorbției fotonilor (b). În (c) este reprezentat spectrul de absorbție din vecinătatea pragului de absorbție la GaAs pentru diferite valori ale câmpului magnetic.

$$d = \frac{E_g}{eE}. \qquad (8.12.1)$$

Din această relație se observă că odată cu creşterea lui E, scade d, iar odată cu micşorarea lărgimii barierei de potențial va creşte şi probabilitatea procesului de tunelare. În prezența câmpului electric E, aşa cum se poate observa din figura 8.31b, are loc absorbția cuantelor cu o energie $\hbar\omega$ mai mică decât lărgimea benzii energetice interzise E_g, ceea ce este echivalent cu micşorarea lărgimii barierei de potențial până la valoarea d' (Fig.8.31b), dată de,

$$d' = \frac{E_g - \hbar\omega}{eE}, \qquad (8.12.2)$$

şi tunelarea devine mai probabilă.

Procesul de tunelare al electronilor în prezența în prezența câmpului electric exterior, care are loc cu absorbția fotonilor de către electroni se numeşte ***efect Frantz-Keldâş***. În semiconductori acest efect se manifestă prin deplasarea pragului de absorbție fundamentală spre lungimi de undă mai mari. În figura 8.31 este reprezentat schematic procesul de tunelare al electronilor fără modificarea energiei (Fig.8.31a) şi cu absorbția fotonului (Fig.8.31b), iar în figura 8.31.c este

reprezentat pragul de absorbție fundamentală la $GaAs$ pentru diferite intensități ale câmpului electric.

C.INFLUENȚA CÂMPULUI MAGNETIC.

În continuare să analizăm cum influențează câmpul magnetic spectrul energetic al cristalului. Această problemă se poate rezolva cu ajutorul ecuației lui Schrödinger în care hamiltonianul determină comportarea electronului în câmp magnetic.

Din electrodinamica clasică de ştie că inducția magnetică $\vec{B}$ este dată de,

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}\,, \tag{8.12.3}$$

unde $\vec{A}$ este potențialul vector. Electronul cu sarcina $-e$ şi impulsul $\vec{p}$, care se deplasează în câmpul vectorial $\vec{A}(\vec{r})$, va avea impulsul generalizat,

$$\vec{P} = \vec{p} - e\vec{A}\,. \tag{8.12.4}$$

Hamiltonianul pentru un asemenea electron va avea forma,

$$H = T + U(\vec{r}) = \frac{1}{2m_0}(\vec{p} - e\vec{A})^2 + U(\vec{r})\,. \tag{8.12.5}$$

Pe de altă parte, dacă câmpul magnetic este orientat pe direcția axei OZ, adică,

$$B_x = B_y = 0; \quad B_z = B\,, \tag{8.12.6}$$

şi, din expresia (8.12.3), având în vedere relațiile (8.12.6), rezultă imediat,

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = 0;\ B_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = 0;\ B_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = B\,. \tag{8.12.7}$$

Ecuațiile (8.12.7) sunt satisfăcute dacă se ia,

$$A_x = A_z = 0;\ A_y = Bx\,. \tag{8.12.8}$$

Dacă ținem cont de (8.12.8) hamiltonianul (8.12.5) va avea forma,

$$H = \frac{1}{2m_0}\cdot\left[p_c^2 + (p_y - eA_y)^2 + p_z^2\right] + U\,. \tag{8.12.9}$$

Înlocuind masa de repaus a electronului m_0 cu masa efectivă m_n^* în (8.12.9) şi introducând operatorii,

$$\hat{p}_x \to \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial}{\partial x};\ \hat{p}_y \to \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial}{\partial y};\ \hat{p}_z \to \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial}{\partial z};\ i=\sqrt{-1}\,, \qquad (8.12.10)$$

ecuația Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ va avea forma,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n^*}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\left(\frac{\partial}{\partial y}-\frac{ieBx}{\hbar}\right)^2+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi = E\psi. \qquad (8.12.11)$$

În această ecuație y şi z nu apar în formă explicită, iar în absența câmpului magnetic (B=0), ecuația (8.12.11) trece în ecuația pentru undele de Broglie,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n^*}\cdot\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi_0 = E_0\psi_0\,, \qquad (8.12.12)$$

are soluțiile,

$$\psi_0 = \text{const.}\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})];\quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_n^*}\cdot\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right), \qquad (8.12.13)$$

unde $\vec{k}$ este vectorul de undă. Soluția ecuației (8.12.11) se poate căuta sub forma,

$$\psi(x,y,z) = \varphi(x)\cdot\exp[i(k_y y + k_z z)]\,, \qquad (8.12.14)$$

unde $\varphi(x)$ este o funcție dependentă de x, care urmează să fie determinată. Dacă se introduce (8.12.13) în (8.12.11), atunci se obține,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n^*}\cdot\left[\frac{d^2}{dx^2}-\frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_n^*}+\frac{\hbar e k_y B}{m_n^*}-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n^*}\right]\varphi = E\varphi\ . \qquad (8.12.15)$$

şi făcând notațiile,

$$\omega_0 = \frac{eB}{m_n^*};\ x_0 = \frac{\hbar k_y}{eB};\ E_B = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n^*}\,, \qquad (8.12.16)$$

ecuația (8.12.14) se poate scrie sub forma,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n^*}\cdot\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{m_n^*\omega_0^2}{2}\cdot(x-x_0)^2\varphi = E_B\varphi\,. \qquad (8.12.17)$$

Aşa cum se poate observa, ultima relație reprezintă ecuația oscilatorului armonic. Astfel, deplasarea electronului în câmpul vectorial $\vec{A}$ după axa x poate fi descrisă cu ajutorul ecuației oscilatorului armonic cu masa m_n^* şi frecvența proprie ω_0 ce efectuează oscilații în jurul poziției de echilibru x_0. După cum se ştie, energia oscilatorului armonic este dată de expresia,

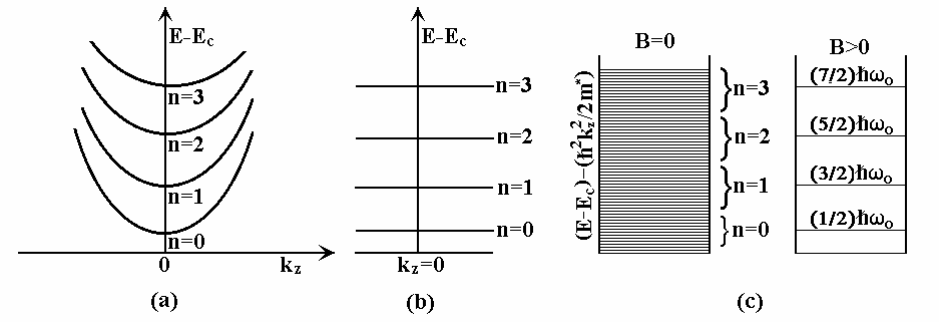


Fig.8.32. Spectrul energetic al electronilor , $E(k_z)$, în planul XOY în funcție de k_z (a) şi pentru $k_z = 0$ (b) ca rezultat al grupării spectrului cvasicontinuu în nivele discrete (c).

$$E_B = \hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right), \quad \text{unde} \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{8.12.18}$$

şi deci energia electronului în câmp magnetic va fi egală cu,

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n^*} + E_B = E_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n^*} + \hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{8.12.19}$$

Din această relație se poate observa că mişcarea electronului pe direcția axei OZ nu este afectată de câmpul magnetic, care este orientat după aceeaşi axă, iar energia legată de această mişcare nu este cuantificată, adică electronul se deplasează de-a lungul câmpului $\vec{B}$ cu viteza,

$$v_z = \frac{\hbar(k_z - k_{zo})}{m_n^*} \ . \tag{8.12.20}$$

În schimb, în planul XOY, perpendicular pe inducția magnetică $\vec{B}$, electronul efectuează o mişcare după o orbită circulară cu frecvența ciclotronică,

$$\omega = \omega_0 = \frac{eB}{m_n^*} \ , \tag{8.12.21}$$

iar pentru trecerea lui de la o orbită la alta are nevoie de energia $\hbar\omega_0$. De aici rezultă că energia mişcării electronului în planul XOY, sub acțiunea inducției magnetice $\vec{B}$, va fi cuantificată, iar spectrul absorbției energiei, legat de tranzițiile electronului între orbitele discrete, va fi linear.

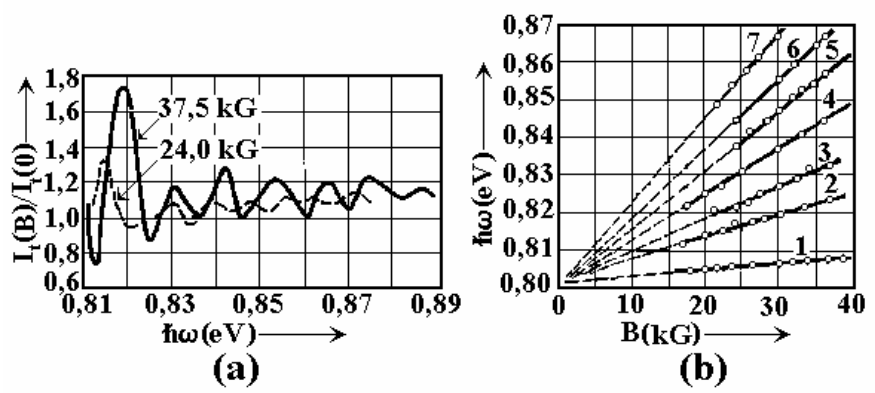


Fig.8.33. Efectul magnetoabsorbției în Ge: a- dependența raportului dintre intensitatea radiației luminoase care trece printr-un cristal de Ge în prezenta câmpului magnetic, $I(B)$, şi respectiv, din absența câmpului magnetic, $I(0)$, în funcție de energia fotonilor incidenți; b-variația poziției maximelor magnetoabsorbției în funcție de inducția magnetică.

Din relația (8.12.19) rezultă că spectrul energiei electronilor din cristal, $E(k_z)$, în fiecare bandă energetică, va fi reprezentat de un ansamblu de parabole, egal deplasate pe axa energiei cu $\hbar\omega_0$ (Fig.8.32a). Aşa cum rezultă din formula (8.12.19), pentru $k_z = 0$ spectrul energiei se prezintă sub forma unor nivele discrete (Fig.8.32b), care apar ca rezultat al grupării spectrului cvasicontinuu (Fig.8.32c). Nivelele energetice ale electronului în cristalul aflat în câmpul magnetic $\vec{B}$ se numesc ***nivele Landau***.

Câmpul magnetic exterior în care se află cristalul determină nu numai o cuantificare a energiei electronului ci şi o deplasare a marginii inferioare a benzii de conducție E_c şi respectiv, a marginii superioare a benzii de valență E_v. Din (8.12.19) se poate observa că la $n = 0$, energia minimă a electronului din banda de conducție nu este nulă ci este egală cu $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$, adică în câmpul magnetic $\vec{B}$ marginea inferioară a benzii de conducție se deplasează în sus cu mărimea,

$$\frac{\hbar\omega_0}{2} = \frac{\hbar eB}{2m_n^*}. \qquad (22)$$

În mod corespunzător, marginea superioară a benzii de valență se deplasează în jos, iar energia minimă a golurilor cu masa efectivă m_p^* nu va mai fi egală cu zero ci va avea valoarea $\frac{\hbar eB}{2m_p^*}$. Astfel, sub acțiunea câmpului magnetic lărgimea benzii energetice interzise va creşte cu mărimea,

$$\Delta E_g = \frac{e\hbar B}{2}\cdot\left(\frac{1}{m_n^*}+\frac{1}{m_p^*}\right)=\frac{e\hbar B}{2m_r^*}, \qquad (23)$$

unde m_r^* este masa efectivă redusă a electronului şi golului. Creşterea lărgimii benzii interzise a semiconductorului aflat în câmpul magnetic $\vec{B}$ se reflectă în deplasarea pragului de absorbție fundamentală spre lungimi de undă mai mici. Experimental se poate determina această deplasare şi ținând cont de faptul că este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic se poate determina masa efectivă redusă m_r^*. La absorbția cuantelor cu energia egală cu $\hbar\omega_0$ au loc tranziții ale electronilor între nivelele Landau, ceea ce duce la o structură de linii a spectrului de absorbție. Ținând însă cont de faptul că energia electronului nu este cuantificată pe direcția câmpului magnetic aceste linii vor avea o anumită întindere, iar spectrul de absorbție va fi format din maxime şi minime înguste (Fig.8.33a). Acest efect este cunoscut în literatura de specialitate sub denumirea de ***magnetoabsorbție*** sau de ***efectul magneto-oscilator*** al absorbției. Din figura 8.33a se poate observa că transmisia radiației luminoase se caracterizează printr-o serie de picuri a căror poziție depinde de intensitatea câmpului magnetic. În figura 8.33b este reprezentată dependența poziției maximelor în funcție inducția magnetică. Când $B \to 0$ toate maximele se deplasează spre acelaşi punct de pe axa energiei fotonilor care corespunde lărgimii optice a benzii energetice interzise pentru tranzițiile indirecte din Ge.

CAPITOLUL IX

PURTĂTORII DE SARCINĂ DE NEECHILIBRU ÎN SEMICONDUCTORI.

9.1.CONSIDERAȚII GENERALE.

Injecția purtătorilor de sarcină în semiconductori joacă un rol important atât în ce priveşte realizarea a numeroase tipuri de dispozitive electronice (diode, tranzistori, traductorii de mărimi neelectrice în mărimi electrice, etc.) şi optoelectronice (celule fotovoltaice, diode luminescente, diode laser, fotorezistori, etc.) cât şi pentru determinarea parametrilor de material. În general, prin *injecția purtătorilor de sarcină în semiconductori* se înțelege crearea unei concentrații suplimentare de purtători de sarcină față de ceea ce există în semiconductor la echilibru termodinamic. Astfel, orice factor extern (radiațiile tari, temperatura, radiația luminoasă, etc,), care poate determina excitarea electronilor din banda de valență (sau de pe centrii de localizare) în banda de conducție poate constitui o sursă de injecție a purtătorilor de sarcină.

Din relația (6.4.2) rezultă că la echilibru termodinamic este valabilă relația $n_0 p_0 = n_i^2$. Dacă sunt injectați purtători de sarcină în exces cu concentrațiile $\Delta n > 0$ şi $\Delta p > 0$, atunci concentrațiile totale vor fi $n = n_0 + \Delta n$ şi $p = p_0 + \Delta p$ iar $np > n_i^2$. În aceste condiții echilibrul termic este perturbat, iar concentrațiile purtătorilor de sarcină Δn şi Δp se numesc ***purtători de sarcină în exces*** sau ***purtători de sarcină de neechilibru***. Concentrațiile purtătorilor de sarcină în exces, raportate la concentrația purtătorilor de sarcină majoritari, determină ***nivelul de injecție***. Pentru a explicita noțiunea de „***nivel de injecție***" să considerăm cazul unui semiconductor, de exemplu Si, cu conducție electronică în care concentrația donorilor este $N_D = 10^{15}\,cm^{-3}$. În aceste condiții concentrația purtătorilor de sarcină majoritari este aproximativ egală cu concentrația donorilor adică, $n_{no} = 10^{15}\,cm^{-3}$ şi ținând cont de faptul că pentru Si $n_i = 1{,}45 \cdot 10^{10}\,cm^{-3}$, concentrația purtătorilor de sarcină minoritari va fi $p_{no} = n_i^2 / n_{no} = 2{,}10 \cdot 10^5\,cm^{-3}$. În aceste notații primul indice, n, se referă la tipul conducției electrice, iar al doilea indice, o, se referă la starea de echilibru termic. Astfel, cu n_{no} şi p_{no} sunt notate concentrațiile electronilor şi respectiv, golurilor într-un semiconductor cu conducție electronică. În figura 9.1a sunt marcate concentrațiile purtătorilor de sarcină în Si la echilibru termic, iar în figura 9.1b sunt marcate concentrațiile totale $n_n = n_{no} + \Delta n$ şi

$p = p_{no} + \Delta p$, unde $\Delta n = \Delta p = 12^{12} cm^{-3}$ reprezintă concentrația perechilor electron-gol injectate în semiconductor în urma actului de generare bandă-bandă. Aşa cum rezultă din figura 9.1b, concentrația purtătorilor de sarcină minoritari (golurile într-un semiconductor de tip n) creşte cu şapte ordine de mărime (de la $10^5 / cm^3$ la $10^{12} / cm^3$) în timp ce concentrația purtătorilor de sarcină majoritari (electronii într-un semiconductor de tip n) creşte doar cu 0,1% (de la $10^{15} / cm^3$ la

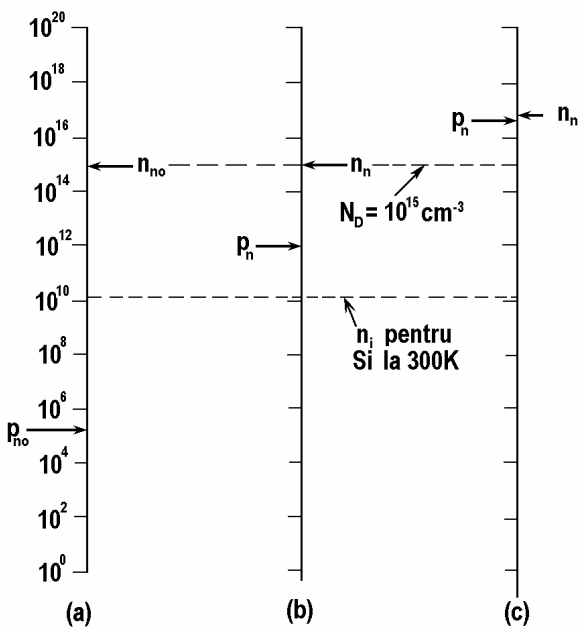


Fig.9.1. Concentrațiile purtătorilor de sarcină în n-Si cu concentrația donorilor $N_D = 10^{15} cm^{-3}$ la echilibru termic (a), la nivel slab de injecție (b) şi la nivel înalt de injecție (c).

$(10^{15} + 10^{12}) / cm^3$), adică nu se modifică practic. În condițiile în care concentrațiile purtătorilor de sarcină injectați sunt mult mai mici decât concentrația purtătorilor de sarcină majoritari, adică $\Delta n = \Delta p << n_{no} = N_D$, se spune că ***nivelul de injecție*** *este* ***slab*****.**

În figura 9.1c este ilustrat cazul când se realizează un ***nivel de injecție ridicat***. În acest caz concentrația purtătorilor de sarcină injectați este comparabilă sau mai mare decât concentrația purtătorilor de sarcină majoritari. La nivel de injecție mare concentrația purtătorilor de sarcină minoritari, p_n poate deveni comparabilă cu concentrația purtătorilor de sarcină majoritari, aşa cum se arată în figura 9.1c. Multe din dispozitivele electronice cu semiconductori funcționează în regim de injecție înalt, dar cum analiza proceselor care au loc este destul de complexă, noi ne vom limita deocamdată numai la situațiile în care avem un nivel de injecție slab.

Este cunoscut faptul că dacă un metal este adus la o temperatură destul de înaltă, atunci

electronii pot acumula suficientă energie pentru a învinge lucrul de extracție şi părăsi metalul. Acest fenomen – cunoscut sub denumirea de emisie termoelectronică – a condus la descoperirea diodei cu vid. Lucrul de extracție al metalelor este destul de mare (de ordinul a $4 \div 5eV$) şi pentru a „***genera***" electroni liberi catodul trebuie încălzit până la o temperatură destul de mare. Ce se întâmpla însă în cazul unui contact perfect dintre un metal şi un semiconductor? În acest caz bariera de potențial este mult mai mică deoarece este egală cu diferența dintre lucrurile de extracție ale celor două materiale în contact şi electronii pot trece mult mai uşor din metal în banda de conducție a semiconductorului când se aplică o diferență de potențial cu „-" pe metal şi cu „+" pe semiconductor. Acest fenomen poartă denumirea de ***injecție unipolară*** (sunt injectați numai purtători de sarcină de un anumit tip) a electronilor în semiconductori. În mod similar se poate realiza şi injecția golurilor din anod în semiconductor. Fenomenul în urma căruia se realizează atât injecția electronilor cât şi injecția golurilor în semiconductori poartă denumirea de ***injecție bipolară*** sau ***injecție dublă*** (sunt injectate simultan ambele tipuri de purtători de sarcină).

9.2. EMISIA ELECTRONICĂ.

Prin emisie electronică se înțelege extragerea electronilor dintr-un solid (metal, semiconductor sau dielectric) prin comunicarea unei energii suplimentare din exterior. În funcție de natura energiei comunicate din exterior deosebim mai multe tipuri de emisie electronică:

- ***Emisia termoelectronică (termoemisia)***, are loc când energia comunicată este de natură termică;
- ***Emisia de câmp*** (prin efect Schottky), reprezintă o emisie termoelectronică în prezența unui câmp electric extern intens;
- ***Emisia autoelectronică*** (prin efect tunel), are loc în prezența unui câmp electric foarte intens. Acest tip de emisie se mai numeşte şi ***emisie la rece***, deoarece poate avea loc şi atunci când solidul nu este încălzit;
- ***Emisia fotoelectronică (fotoemisia)***, are loc atunci când electronilor li se comunică energie prin intermediul cuantelor de lumină;
- ***Emisia secundară*** are loc când suprafața solidului este bombardată cu un flux de particule, de exemplu cu un flux de electroni;
- ***Exoemisia,*** cauzată de emisia electronilor datorită reacțiilor exoterme care pot avea loc la suprafața corpului solid.

În continuare noi vom analiza primele patru tipuri de emisie, care joacă un rol important în înțelegerea fenomenelor de injecție care au loc în corpurile solide sau în funcționarea dispozitivelor electronice cu semiconductori.

A.EMISIA TERMOELECTRONICĂ.

În anul 1883 Edison a observat că un fir metalic încălzit, amplasat într-un balon vidat, emite electroni. Dacă în balon se găseşte un electrod suplimentar, conectat la un potențial pozitiv, atunci electronii vor fi atraşi de acest electrod şi va apare în circuitul extern un curent. În condiții obişnuite

gazul de electroni din metal se menține în interiorul metalului, ceea ce înseamnă că la suprafața de separare metal-vid există o barieră de potențial. Primind energia din exterior, care poate fi termică, electromagnetică, electrică sau de altă natură, electronii capătă o energie suficientă pentru a învinge bariera energetică şi pot părăsi metalul. Acesta şi este fenomenul de emisie electronică, care după natura excitantului extern, poartă denumirea de emisie termoelectronică sau mai simplu - termoemisie.

Studiul fenomenelor de emisie electronică (exceptând emisia secundară şi exoemisia) poate fi făcut satisfăcător în cadrul modelului Sommerfeld, în care se consideră şi valoarea energiei potențiale constante a electronului în interiorul metalului, $W_0 = \text{const} \neq 0$. Prin urmare, la temperatura $T = 0K$ electronii se află într-o groapă de potențial finită, ocupând, conform principiului lui Pauli, nivelele energetice începând cu energia cea mai joasă, până la o energie maximă, egală cu energia Fermi, F_M. Adâncimea acestei gropi, U_0, reprezintă intervalul energetic între nivelul de referință U_∞ (Fig.9.2) pentru electronii aflați la distanță mare față de suprafața metalului (infinit) şi limita inferioară a ultimei benzi permise ocupate cu electroni. Această bandă ar putea fi şi rezultatul suprapunerii parțiale a benzilor de valență şi conducție. Nivelul de referință se mai numeşte şi ***nivel de vid***. Diferența dintre nivelul de vid şi nivelul Fermi,

$$\varphi = W_0 - F_M, \tag{9.2.1}$$

poartă denumirea de ***lucru de extracție*** şi reprezintă energia necesară pentru ca electronul situat pe nivelul Fermi să părăsească metalul şi să ajungă la infinit în vid. Mărimea lucrului de extracție determină înălțimea barierei de potențial pentru electroni la interfața metal-vid şi este caracteristică pentru fiecare metal.

Intensitatea curentului de emisie (pe unitatea de suprafață) este dată de legea Richardson-Dushman,

$$j = AT^2 \exp\left(-\varphi / k_0 T\right), \tag{9.2.2}$$

unde A este o constantă universală având dimensiunile $A \cdot cm^{-2} \cdot grad^{-2}$, T este temperatura Kelvin, iar k_0 este constanta lui Boltzmann. Pentru deducerea relației (9.2.2) vom porni de la modelul din figura 9.2, unde considerăm că axa OX este normală pe suprafața metalului. Vor părăsi metalul electronii a căror energie depăşeşte pe W_0, adică,

$$\frac{\hbar^2 k_{xo}^2}{2m_n^*} \geq W_0 = F_M + \varphi, \tag{9.2.3}$$

unde m_n^* este masa efectivă a electronilor din metal, iar k_{xo} este vectorul de undă al electronilor pe direcția axei OX. Condiția (9.2.3) este necesară dar nu şi suficientă deoarece, pentru a putea părăsi metalul, electronii trebuie să aibă energia dată de (9.2.3) şi în plus trebuie să se deplaseze de la stânga spre dreapta (Fig.9.2), normal pe suprafața metalului.

Densitatea de electroni din unitatea de volum a metalului, care se află în volumul elementar

$d\tau_{\vec{k}} = dk_x dk_y dk_z$ din spațiul vectorilor de undă, se poate scrie sub forma (7.5.1),

$$dn = \frac{1}{4\pi^3} f_0(\vec{k}) dk_x dk_y dk_z , \qquad (9.2.4)$$

unde $f_0(\vec{k})$ este funcția de distribuție Fermi-Dirac. Având în vedere că vectorii de undă k_y şi k_z sunt arbitrari, adică pot lua valori între $-\infty$ şi $+\infty$, iar k_x, aşa cum rezultă din (9.2.3), poate

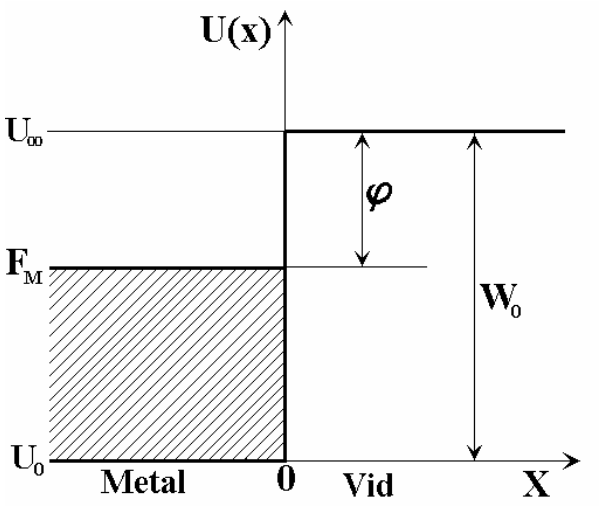


Fig.9.2. Reprezentarea schematică a contactului metal-vid: W_0 - adâncimea barierei de potențial de la interfața metal-vid; φ - lucrul de extracție al metalului; F_M -nivelul Fermi al metalului; U_∞ -nivelul de vid; U_0 -starea energetică cea mai joasă din groapa de potențial.

avea valori cuprinse între,

$$k_{xo} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_n^*(F_M + \varphi)} ,$$

şi $+\infty$, rezultă că densitatea curentului de emisie $j_x = j$, care reprezintă fluxul de electroni cu sarcina $-e$, ce părăsesc unitatea de suprafață a metalului în direcția axei OX, se obține scriind,

$$j = -e\iiint v_x dn = -\frac{e\hbar}{4\pi^3 m_n^*}\int\limits_{\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_n^*(F_M+\varphi_M)}}^{+\infty}\int\limits_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} k_x f_0(\vec{k})dk_x dk_y dk_z\ , \qquad (9.2.5)$$

unde am înlocuit $v_x = \hbar k_x / m_n^*$. Calculul densității de curent rămâne în continuare o problemă, datorită formei funcției de distribuție Fermi-Dirac $f_0(k_x,k_y,k_z)$. Deoarece fenomenul emisiei termoelectronice are loc la temperaturi ridicate, putem aproxima pe $f_0(k_x,k_y,k_z)$ cu funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann,

$$f_0(\vec{k}) = \exp\left[-\frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)}{2m_n^* k_0 T}\right]\cdot\exp\left(\frac{F_M}{k_0 T}\right). \qquad (9.2.6)$$

Introducând (9.2.6) în (9.2.5) şi separând integralele, rezultă,

$$j = -\frac{e\hbar\exp(F_m/k_0T)}{4\pi^3 m_n^*}\int\limits_{\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_n^*(F_M+\varphi)}}^{+\infty}\int\limits_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty}\exp\left[-\frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)}{2m_n^* k_0 T}\right]k_x dk_x dk_y dk_z\ . \qquad (9.2.7)$$

Ținând cont de faptul că ultimele două integrale sunt de tipul,

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}x^{2n}dx = \frac{(2n-1)!!}{(2\alpha)^n}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\ ,$$

după efectuarea calculelor, rezultă,

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\hbar^2k_y^2}{2m_n^*k_0T}\right)dk_y\cdot\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m_n^*k_0T}\right)dk_z = \frac{2\pi m_n^* k_0 T}{\hbar^2}\ ,$$

iar intensitatea curentului emis va fi,

$$j = -\frac{4\pi e(k_0T)^2 m_n^*}{h^3}\cdot\exp\left(\frac{F_M}{k_0T}\right)\cdot\int\limits_{\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_n^*(F_M+\varphi)}}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\hbar^2k_x^2}{2m_n^*k_0T}\right)d\left(\frac{\hbar^2k_x^2}{2m_n^*k_0T}\right),$$

sau,

$$j = -\frac{4\pi e m_n^* k_0^2}{h^2}\cdot T^2\exp\left(-\frac{\varphi}{k_0T}\right) = AT^2\exp\left(-\frac{\varphi}{k_0T}\right), \qquad (9.2.8)$$

unde,

$$A = -\frac{4\pi e m_n^* k_0^2}{h^3}, \tag{9.2.9}$$

este o constantă universală (constanta lui Sommerfeld) având valoarea,

$$|A| = 1{,}20 \cdot 10^6 \frac{A}{m^2 \cdot K^2} \cdot \tag{9.2.10}$$

Relația (9.2.8), dedusă teoretic în cadrul modelului electronilor liberi de către Sommerfeld şi Nordheim (1928), reprezintă tocmai legea Richardson-Dushman.

Legea Richardson-Dushman (9.2.8) este în concordanță calitativă bună cu rezultatele experimentale. Astfel, dacă se reprezintă dependența,

$$\ln\frac{j}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right), \tag{9.2.11}$$

atunci se obține o dreaptă pe care se aşează destul de bine punctele experimentale. Totuşi, la o evaluare cantitativă a pantei şi a ordonatei la origine (extrapolată) apar unele nepotriviri. Toate acestea sunt determinate de mai multor cauze, dintre care menționăm:

a) ***Dependența de temperatură.*** Lucrul de extracție depinde de temperatură, adică $\varphi = \varphi(T)$, deoarece atât afinitatea electronică W_0 cât şi energia Fermi F_M depind de temperatură. Afinitatea electronică, care corespunde energiei de legătură a electronilor în cristal, descreşte odată cu creşterea temperaturii datorită dilatării termice a metalului. Energia Fermi descreşte, de asemenea, odată cu creşterea temperaturii, dar în mod diferit. Datorită variației cu temperatura a mărimilor $W_0(T)$ şi $F_M(T)$, lucrul de extracție în diferite metale poate să crească sau să scadă cu creşterea temperaturii. Totuşi, această variație este slabă şi, în primă aproximație putem considera o dependență liniară de forma,

$$\varphi(T) = \varphi_0(T_0) \pm \alpha(T - T_0), \tag{9.2.12}$$

unde α este o constantă de ordinul a $10^{-4}\,eV/K$. Introducând notațiile,

$$A_R = A\exp\left(\pm\frac{\alpha}{k_0}\right), \qquad \varphi = \varphi_o(T_0) \mp \alpha T_0, \tag{9.2.13}$$

putem scrie dependența densității curentului termoelectric de temperatură sub forma,

$$j = A_R T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{k_0 T}\right). \tag{9.2.14}$$

Mărimea φ se numeşte în mod obişnuit lucru de extracție redus. De aici rezultă că mărimea $|A|$ este o constantă universală numai în modelul electronilor liberi. Dacă în locul masei electronului liber se introduce o masă efectivă, care să ia în considerație influența potențialului periodic al rețelei (v. Cap. V), atunci $|A|$ are o valoare diferită de $120 A/cm^2K^2$. Valoarea constantei termoelectrice Richardson, pentru diferite metale, aşa cum se poate observa din Tabelul 9.1, poate să fie atât mai mare cât şi mai mică decât $|A|$.

b). ***Starea suprafeței de emisie.*** Lucrul de extracție depinde de proprietățile suprafeței, deoarece afinitatea electronică depinde de direcția cristalografică şi de dispunerea atomilor la suprafață. Această dispunere poate fi modificată, de asemenea, datorită absorbției la suprafață a impurităților. Prin urmare, valorile experimentale ale lucrului de extracție şi constantei Sommerfeld sunt anizotrope şi depind de puritatea suprafeței. Din acest motiv informațiile experimentale exacte asupra emisiei termoelectronice necesită precizarea direcției cristalografice şi efectuarea măsurătorilor sub vid înalt ($\sim 10^{-7}$ mmHg) pe metale bine degazate în prealabil. Efectuarea măsurătorilor pe probe cu structură policristalină este mai dificilă şi, de regulă, se obține o valoare medie corespunzătoare diferitelor plane cristalografice. Mărimea lucrului de extracție la metale este de ordinul câtorva eV. În Tabelul 9.1 sunt prezentate câteva valori ale lucrului de extracție şi ale constantei Richardson pentru diferite metale.

b). ***Reflexia la suprafața de emisie***. Electronii cu energia E se deplasează spre suprafața cristalului unde întâlnesc bariera energetică de înălțime W_0. Din studiul mişcării unui flux de electroni în prezența unei bariere energetice (asociind electronului funcția de undă $\psi(\vec{r},t)$, vezi. Cap. V, §5.6) este cunoscut faptul că pe lângă unda transmisă asociată electronului ce traversează bariera este prezentă şi o undă reflectată asociată electronilor care se întorc din nou în cristal. Prin urmare, la suprafața de separare cristal-vid are loc reflexia electronilor,

Tabelul 9.1

Metalul	Pt	W	Hg	Ta	Cr	Cs
$\varphi(eV)$	5,3	4,5	4,38	4,2	4,6	1,8
$A_R\left(10^6 A/m^2K^2\right)$	0,32	0,72	0,52	0,55	0,48	1,6

caracterizată prin coeficientul de reflexie mediu $\overline{R}$. Calculele arată că pentru bariere energetice de formă rectangulară (Fig.9.2), $\overline{R}$ are valori cuprinse între 0,7 şi 0,8. În realitate forma barierei energetice este mai complicată, prezentând racordări care diminuează sensibil coeficientul $\overline{R}$. Având în vedere fenomenele de reflexie, în formula Richardson-Dushman trebuie introdus coeficientul de transfer mediu $\overline{D} = 1 - \overline{R}$, obținându-se,

$$j = \overline{D} A_R T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{k_0 T}\right) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{k_0 T}\right), \qquad (9.2.15)$$

unde $A^* = \overline{D}A_R$ are valori cuprinse între $0{,}2 \cdot 10^6$ şi $0{,}8 \cdot 10^6$ A/m^2K^2.

d). ***Prezența sarcinilor spațiale***. La deducerea legii emisiei termoelectronice s-a presupus că electronii care au părăsit metalul, sunt îndepărtați de suprafața de separare şi nu mai intervin în procesele următoare. În cazul când asupra electronilor emişi nu acționează un câmp electric, aceştia formează o sarcină spațială, având densitatea maximă în imediata apropiere a suprafeței, care va diminua curentul de emisie (apar curenții limitați de sarcina spațială);

e). ***Forma barierei de potențial***. În cazurile reale, forma barierei energetice diferă de cea ideală arătată în figura 9.2. La aceasta concură doi factori: existența stratului electric dublu de la suprafața metalului şi acțiunea forțelor de imagine, care are un rol preponderent. Forța de imagine F_i este rezultatul interacțiunii dintre electronul considerat şi ionii din nodurile rețelei cristaline. În interiorul cristalului F_i are o valoare medie nulă, iar în

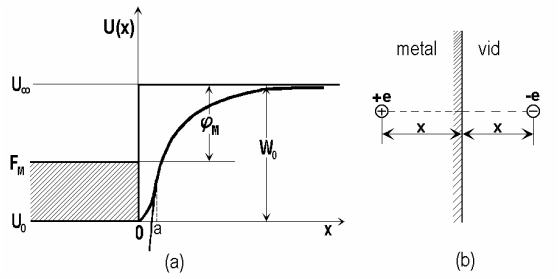


Fig.9.3. Forma barierei de potențial la contactul metal-vid în prezența forțelor de imagine(b).

apropierea suprafeței F_i este îndreptată spre interior (similar cu tensiunea superficială). Datorită acțiunii factorilor de mai sus, bariera de potențial are forma reprezentată schematic în figura 9.3a. Pentru calculul forței F_i se foloseşte metoda imaginilor electrice a lui Kelvin. Fie un electron care iese din metal şi se află la distanța x de suprafața metalului. Dacă $x >> a$ ($a = 10^{-10} - 10^{-9}$ m, fiind constanta rețelei cristaline) metalul poate fi presupus ca o suprafață infinită cu un potențial constant. Forța de interacțiune dintre un electron şi ionii pozitivi din nodurile rețelei cristaline poate fi înlocuită cu forța de interacțiune dintre electron şi imaginea sa, o sarcină pozitivă amplasată simetric în raport cu suprafața cristalului (Fig.9.3b). Din această figură rezultă,

$$F_i = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{(2x)^2} = -\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 x^2}, \qquad (9.2.16)$$

unde e este sarcina elementară iar ε_0 este constanta dielectrică a vidului. Lucrul mecanic necesar pentru a duce electronul dintr-un punct $x > a$ la infinit este dat de,

$$L = \int_x^{\infty} F_i dx = -\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{x}. \qquad (9.2.17)$$

La distanța $x \le a$, electronul emis se află sub influența unor forțe atomice cu rază de acțiune scurtă, care depind de mediul atomic pe care electronul îl părăseşte (natura materialului, orientarea cristalină, starea suprafeței, etc.), iar variația acestor forțe cu distanța este mai puțin cunoscută. Totuşi, având în vedere că în fenomenul de emisie prezintă interes electronii emişi la distanțe $x >> a$, vom neglija lucrul mecanic cauzat de aceste forțe (necesar pentru a duce electronul din punctul $x = 0$ în punctul $x = a$). Prin urmare, prezența forței imagine face ca forma energiei potențiale la frontiera metal-vid să fie modificată (Fig.9.3a), fiind dată de,

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ W_0 - \dfrac{e^2}{16\pi\varepsilon_0}\cdot\dfrac{1}{x}, & x > 0. \end{cases} \qquad (9.2.18)$$

Calculele efectuate cu un potențial de acest tip conduc la un rezultat teoretic mai bun pentru coeficientul de transmisie.

B.EFECTUL SCHOTTKY.

Rezultatele experimentale arată că emisia termoelectronică nu prezintă fenomenul de saturație reală, iar curentul de emisie creşte continuu o dată cu creşterea câmpului aplicat. Începând cu o anumită tensiune, această creştere devine însemnată şi caracteristica curent-tensiune a emisiei termoelectronice nu mai prezintă un palier. Fenomenul de creştere a curentului termoelectronic de emisie la aplicarea unui câmp electric se numeşte ***efect Schottky***. Pentru a explica acest efect trebuie să ținem cont de faptul că aplicarea câmpului extern E este asociată cu apariția unei forțe $F_e = -eE$, care se opune forței de imagine. Prin urmare, energia potențială a electronului va fi,

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ W_0 - \dfrac{e^2}{16\pi\varepsilon_0}\cdot\dfrac{1}{x} - eEx, & x > 0. \end{cases} \qquad (9.2.19)$$

Forma gropii de potențial, pentru $x > 0$, este rezultatul acțiunii combinate a forței de imagine şi a câmpului electric aplicat din exterior şi este reprezentată schematic în figura 9.4 (dreapta cu pantă negativă reprezintă energia potențială a electronului numai în prezența câmpului electric extern). Din această figură se poate observa că energia potențială a electronului prezintă un maxim, care se determină din condiția ca energia potențială a electronului să prezinte un maxim, care se determină din condiția,

$$\frac{dU}{dx} = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{x^2} - eE = 0, \qquad (9.2.20)$$

şi se află la distanța,

$$x_m = \frac{1}{4}\cdot\left(\frac{e}{\pi\varepsilon_0 E}\right)^{1/2}, \qquad (9.2.21)$$

care reprezintă distanța la care acțiunea forței de imagine este anulată de câmpul electric aplicat din

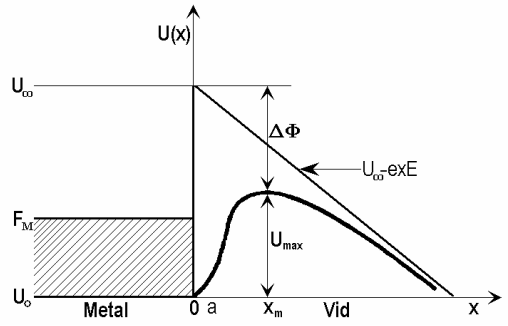


Fig.9.4. Forma barierei de potențial de la interfața metal-vid ca rezultat al interacțiunii combinate a forței de imagine şi a câmpului electric extern (dreapta cu pantă negativă reprezintă energia potențială a electronului numai în prezența câmpului electric).

exterior. Valoarea energiei potențiale în acest punct este dată de,

$$U_{max} = U(x_m) = W_0 - \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{e^3E}{\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2}. \qquad (9.2.22)$$

Micşorarea barierei energetice este ilustrată în figura 9.4. Din figură se poate observa că bariera energetică se întinde pe distanța de la x=0 la $x = x_m$, apoi electronii intră într-un câmp electric accelerator. Din aceste motive variația barierei potențiale, $\Delta\Phi$, are două componente: prima este determinată de variația energiei dată de forța externă pe distanța de la $x = 0$ la $x = x_m$, adică,

$$\Delta_1\Phi = \int_0^{x_m} |F_e|\,dx = e\int_0^{x_m} E dx = eEx_m = \frac{1}{4}\cdot\left(\frac{e^3E}{\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2}, \qquad (9.2.23)$$

iar a doua componentă reprezintă energia cheltuită pentru deplasarea electronului de la x_m la infinit, adică,

$$\Delta_2\Phi = \int_{x_m}^{\infty} |F_i|\,dx = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0}\int_{x_m}^{\infty}\frac{dx}{x^2} = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 x_m} = \frac{1}{4}\cdot\left(\frac{e^3E}{\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2}. \qquad (9.2.24)$$

Aşa cum rezultă din (9.2.23) şi (9.2.24), micşorarea barierei energetice va avea valoarea,

$$\Delta\Phi = \Delta_1\Phi + \Delta_2\Phi = \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{e^3E}{\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2} . \qquad (9.2.25)$$

Având în vedere definiția lucrului de extracție (9.2.1) şi ținând cont de relațiile (9.2.22) şi (9.2.25) rezultă că lucrul de extracție în prezența câmpului, $\varphi(E)$, va fi dat de relația,

$$\varphi(E) = U_{max} - F_M = W_0 - \Delta\Phi - F_M = \varphi_0 - \Delta\Phi = \varphi_0 - \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{e^3E}{\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2} , \qquad (9.2.26)$$

unde $\varphi_0 = \varphi(0)$ reprezintă lucrul de extracție în absența câmpului electric extern. Aşa cum se poate observa din relația (9.2.26), sub influența câmpului extern lucrul de extracție se micşorează şi, corespunzător, curentul de emisie creşte odată cu aplicarea câmpului. Prin urmare, se poate scrie expresia,

$$j(T,E) = j(T)\exp\left[\frac{1}{2k_0T}\cdot\left(\frac{e^3E}{\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2}\right], \qquad (9.2.27)$$

unde $j(T)$ este densitatea de curent termoelectronic (9.2.2) în absența câmpului electric extern. Din (9.2.27) putem scrie,

$$\ln j(T,E) = \ln j(T) + \frac{1}{2k_0T}\cdot\frac{e^{3/2}}{(\pi\varepsilon_0)^{1/2}}\cdot E^{1/2} , \qquad (9.2.28)$$

de unde se poate observa că diagrama $\ln j(T,E) = f(E^{1/2})$ reprezintă o dreaptă cu panta proporțională cu $1/T$. Prin extrapolarea curentului la $E = 0$ se obține curentul de saturație $j(T)$, dat de relația Richardson-Dushman. Relația teoretică de mai sus este confirmată satisfăcător de rezultatele experimentale, obținute pentru metalele pure. În mod obişnuit apar abateri de la această comportare în regiunea câmpurilor mici sau foarte înalte. În primul caz se manifestă influența câmpului de contact la suprafața emitorului, iar în al doilea apare influența coeficientului de transmisie care depinde atât de energia electronului cât şi de intensitatea câmpului electric extern.

C.EMISIA AUTOELECTRONICĂ (EMISIA DE CÂMP).

Aşa cum se poate observa din (9.2.26), lucrul de extracție în prezența câmpului electric extern, $\varphi(E)$, poate deveni egal cu zero pentru un câmp electric critic de intensitate,

$$E_c = \frac{4\pi\varepsilon_o}{e^3}\cdot\varphi_0^2 . \qquad (9.2.29)$$

Dacă considerăm $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12} F/m$, $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19} C$ şi $\varphi_0 = 4{,}5 eV$, atunci se obține $E_c = 1{,}4 \cdot 10^{10} V/m$. Aşa cum se ştie din fizica clasică, la valori mult mai mici ale câmpului electric poate avea loc o creştere substanțială a curentului de emisie chiar la $T = 0K$. Mecanismul intim de extracție a electronului din metal în acest caz nu poate fi explicat prin emisia Schottky. El este cauzat de un alt efect al câmpului electric asupra emisiei electronice din metal şi care este de natură cuantică. Din acest punct de vedere, emisia electronică din metal este posibilă chiar dacă energia electronilor este mai mică decât energia potențială maximă, deoarece electronii pot străpunge bariera de potențial prin efect tunel. Cum la câmpuri electrice puternice curentul de

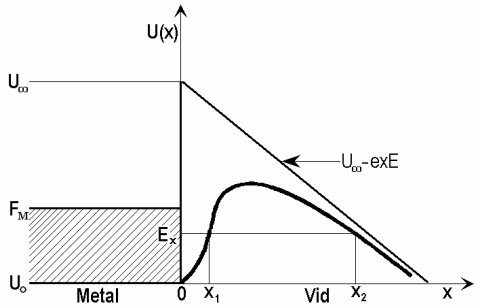


Fig.9.5. Emisia autoelectronică: electronul cu energia E_x loveşte bariera de potențial la distanța x_1 de suprafața metalului şi o părăseşte la distanța x_2.

electroni este diferit de zero chiar la temperaturi foarte coborâte (în principiu, chiar la $T = 0K$), acest fenomen de emisie poartă denumirea de ´´**emisie la rece**´´.

Pentru a calcula curentul de electroni care părăsesc metalul sub influența unui câmp electric extern vom proceda în mod similar cu cazul emisiei termoelectronice, ținând totuşi cont de existența unor deosebiri esențiale. Astfel, acum pot fi emişi toți electronii cu viteze $v_x > 0$, iar $f_0(E)$ este funcția de distribuție Fermi-Dirac, deoarece acest efect are loc şi la temperaturi coborâte. De asemenea trebuie ținut cont şi de faptul că, coeficientul de transmisie, $D(k_x, E)$, depinde de energia electronului şi de valoarea câmpului electric extern şi nu mai poate fi exprimat cu o valoare mediată, constantă. Prin urmare, în condiții similare de geometrie a fenomenului de emisie (Fig.9.5), vom considera densitatea curentului de emisie dată de,

$$j(T,E) = \frac{-e\hbar}{4\pi^3 m^*} \int_0^\infty \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(k_x,E)\,k_x\,dk_x\,dk_y\,dk_z}{e^{\frac{\hbar(k_x^2+k_y^2+k_z^2)}{2m^* k_0 T} - \frac{F_M}{k_0 T}} + 1}. \qquad (9.2.30)$$

Dacă se introduc coordonatele polare $k_y = k \sin\theta$ şi $k_z = k \cos\theta$, atunci obținem,

$$j(T,E)=\frac{-e\hbar}{4\pi^3 m^*}\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^{2\pi}\frac{D(k_x,E)k_x dk_x dk d\theta}{e^{\frac{\hbar(k_x^2+k^2)}{2m^* k_0 T}-\frac{F_M}{k_0 T}}+1}. \qquad (9.2.31)$$

Efectuând integrarea după θ şi introducând notațiile,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^* k_0 T}=z \quad \text{şi} \quad \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}-F_M=\xi,$$

rezultă,

$$j(T,E)=\frac{-em^* k_0 T}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{D(\xi,E)dz d\xi}{e^{\frac{\xi}{k_0 T}+z}+1}=\frac{-em^* k_0 T}{2\pi^2\hbar^3}\int_{-F_M}^{\infty}D(\xi,E)\ln(1+e^{-\frac{\xi}{k_0 T}})d\xi \qquad (9.2.32)$$

unde s-a efectuat integrarea în raport cu z. Remarcăm faptul că această relație se poate utiliza pentru un grad arbitrar de degenerare si nu este restrânsă la un anumit interval de temperaturi. În cazul când $D(\xi,E)=\overline{D(\xi)}=\text{const.}$ şi $\ln(1+e^{-\frac{\xi}{k_0 T}})=e^{-\frac{\xi}{k_0 T}}$, obținem legea Richardson-Dushman. Pentru emisia autoelectronică aceste particularizări nu sunt posibile deoarece coeficientul de transmisie $D(E_x,E)$ reprezintă probabilitatea ca electronii să treacă bariera de potențial prin efect tunel şi se poate calcula (metoda WKB) cu ajutorul relației,

$$D(E_x,E)=\exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\{2m^*[U(x)-E_x]\}^{1/2}dx\right], \qquad (9.2.33)$$

unde coordonatele x_1 şi x_2 se determină din ecuația,

$$U(x)-E_x=0, \qquad (9.2.34)$$

unde $U(x)$ este dat de (9.2.19). Prin urmare, electronul cu energia E_x (înțelegând prin aceasta componenta energiei în direcția axei x, $E_x=E_\perp$) se loveşte de bariera de potențial la distanța x_1 de suprafața metalului şi o părăseşte la distanța x_2 (Fig.9.5), iar probabilitatea acestui proces este $D(E_x,E)$. Dacă înlocuim U(x) dat de (9.2.19) în (9.2.33), atunci se obține,

$$D(E_x,E)=\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\left[2m^*\left(W_0-E_x-eEx-\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 x}\right)\right]^{1/2}dx\right\}, \qquad (9.2.35)$$

unde limitele de integrare sunt date de,

$$x_{1,2} = \frac{W_0 - E_x}{2eE}\left[1 \pm \left(1 - \frac{e^3 E}{4\pi\varepsilon_0 (W_0 - E_x)}\right)^{1/2}\right].$$

Introducând (9.2.35) în (9.2.32), după o serie de calcule voluminoase*) se poate arăta că la $T \approx 0K$, densitatea curentului de emisie autoelectronică se poate scrie sub forma,

$$j = \alpha E^2 \exp\left(-\frac{\beta}{E}\right), \qquad (9.2.36)$$

unde α şi β sunt nişte constante. Relația (9.2.36) reprezintă legea emisiei electronice la rece, prin efect tunel, stabilită de Fowler şi Nordheim**) şi prezintă o anumită analogie cu legea emisiei termoelectronice în care dependența de temperatura T este înlocuită printr-o dependență similară de câmpul electric E. Reprezentând grafic dependența $\ln\frac{j}{E^2} = f\left(\frac{1}{E}\right)$, se obține o dreaptă din ale cărei caracteristici se poate determina lucrul de extracție al metalului.

Intensitățile mari ale câmpului electric necesar pentru a pune în evidență emisia autoelectronică pot fi atinse într-un tub cu simetrie sferică, în care catodul este un conductor sferic cu raza de ordinul a $10^{-6}m$, iar anodul îl constituie suprafața interioară a acestei sfere, care este acoperită cu un strat subțire conductor. Dacă suprafața sferică a catodului este acoperită cu o substanță fluorescentă, atunci fasciculele de electroni, care pleacă radial de la catod, vor da o imagine puternic mărită a suprafeței catodului. Pe baza acestui efect este construit microscopul electronic cu tunelare.

Datorită dependenței lucrului de extracție de direcția cristalografică, emisia autoelectronică va fi diferită de la un plan cristalografic la altul.

D.EMISIA FOTOELECTRONICĂ (FOTOEMISIA).

Dacă pe suprafața unui corp cade un anumit flux de radiație electromagnetică, atunci o anumită fracțiune este reflectată, iar o altă parte pătrunde în interior unde este absorbită. Radiația electromagnetică poate fi absorbită pe oscilațiile termice ale rețelei cristaline sau pe purtătorii de sarcină. Când purtătorii de sarcină sunt excitați din banda de valență în banda de conducție sau de pe nivelele locale în banda de conducție atunci are loc fenomenul de generare a purtătorilor de sarcină liberi cunoscut sub denumirea de ***efect fotoelectric intern***. În metale efectul fotoelectric intern practic nu se poate observa deoarece concentrația purtătorilor de sarcină până la absorbție este foarte mare dar poate juca un rol important în semiconductori sau dielectrici unde concentrația purtătorilor de sarcină liberi, la echilibru termodinamic, estre mică sau foarte mică. O altă parte a purtătorilor de sarcină, în urma absorbției radiației electromagnetice, pot primi o energie suficientă

*) I. Licea, Fizica Metalelor, Bucureşti, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, p. 213, 1986.
**) R. H. Fowler, L. W. Nordheim, Electron Emission in Intense Electric Fields, Proc. Roy. Soc., London, A119, p.173, 1928.

pentru a depăşi bariera de potenţial de la suprafaţa corpului solid, adică pot fi emişi în exterior. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de ***efect fotoelectric extern*** sau de ***emisie fotoelectronică***. Ponderea unui mecanism sau altul de absorbţie a radiaţiei luminoase este determinată de compoziţia spectrală a radiaţiei electromagnetice incidente.

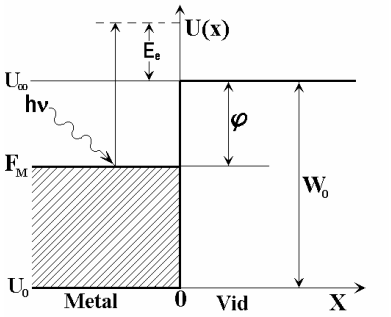


Fig.9.6. Reprezentarea schematică a efectului fotoelectric extern la metale.

Încă de la primele cercetări experimentale şi teoretice au fost formulate două legi care stau la baza efectului fotoelectric extern:

1. Densitate curentului de fotoelectroni j_f este proporţională cu intensitatea fluxului luminos Φ_0 absorbit pe unitatea de suprafaţă emisivă (Φ_0 este considerat monocromatic). Această lege a fost stabilită de Stoletov în 1890 şi are o deosebită importanţă în construcţia dispozitivelor fotoelectronice;
2. Energia maximă a electronilor emişi sub acţiunea radiaţiilor luminoase este direct proporţională cu frecvenţa radiaţiei si nu depinde de intensitatea ei. Această lege a fost stabilită de Lenard în 1889, iar explicarea experienţelor lui Lenard şi formularea matematică a legii a fost dată de Einstein în 1905 pe baza teoriei cuantelor. Din această cauză legea poartă numele lui Einstein.

Pentru deducerea ecuaţiei lui Einstein ne vom referi la figura 9.6. Presupunem că metalul se află la o temperatură foarte scăzută şi prin urmare, înainte de absorbţia cuantei luminoase, energia maximă a electronilor este F_M. După absorbţia cuantei cu energia $h\upsilon$, electronul părăseşte suprafaţa metalului, având energia totală $W_o + E_e$, unde E_e este energia cinetică maximă a fotoelectronilor. Având în vedere figura 9.6 şi aplicând legea conservării energiei, rezultă,

$$F_M + h\nu = W_0 + E_e, \tag{9.2.37}$$

de unde rezultă energia cinetică maximă a fotoelectronilor emişi,

$$E_e = \frac{m^* v_e^2}{2} = h\nu - (W_0 - F_M) = h\nu - \varphi, \tag{9.2.38}$$

expresie care reprezintă legea lui Einstein sub formă generală. Dacă se micşorează treptat frecvența până se ajunge la situația când $E_e = 0$, adică emisia fotoelectronică încetează total pentru o frecvență critică dată de expresia,

$$\nu_0 = \frac{\varphi}{h}, \tag{9.2.39}$$

unde ν_0 constituie ***pragul roşu*** al emisiei fotoelectronice. Ținând cont de ultima expresie, legea lui Einstein se poate scrie sub forma,

$$E_e = h(\nu - \nu_0), \tag{9.2.40}$$

expresie care se utilizează în verificările experimentale. Din expresia (9.2.39) se poate observa că

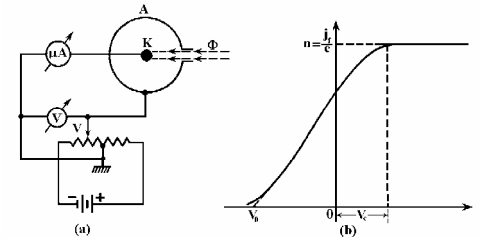


Fig.9.7. Circuitul electric pentru studiul experimental al emisiei fotoelectronice (a) şi dependența dintre curentul fotoelectronic şi potențialul aplicat (b).

lungimea de undă critică depinde de lucrul de extracție şi se poate scrie sub forma,

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{hc}{\varphi} = \frac{1{,}239}{\varphi}[\mu m], \tag{9.2.40}$$

unde lucrul de extracție φ este exprimat în eV, iar lungimea de undă în μm.

Pentru studiul experimental al emisiei fotoelectronice se utilizează, de regulă, metoda potențialului de retardare al cărei principiu este ilustrat în figura 9.7a, unde fotocatodul K şi anodul A formează un condensator sferic, între armăturile căruia se aplică un potențial de frânare a electronilor (+ pe fotocatodul K şi – pe anodul A). Dependența dintre curentul fotoelectronic şi potențialul aplicat poartă denumirea de ***curbă de retardare*** (Fig.9.7b). Potențialul de retardare dă naştere unui câmp electric de frânare pentru fotoelectroni, astfel încât mărind potențialul până la V_0, curentul fotoelectronic devine zero. Întrucât se lucrează cu potențiale mici, trebuie luat în considerație şi potențialul de contact dintre anod şi catod V_c (+ pe catod şi – pe anod) şi deci tensiunea reală între catod şi anod va fi,

$$V_r = V + V_c\,, \tag{9.2.41}$$

unde V este tensiunea aplicată de la sursă. Pentru tensiuni pozitive mai mari decât V_c câmpul

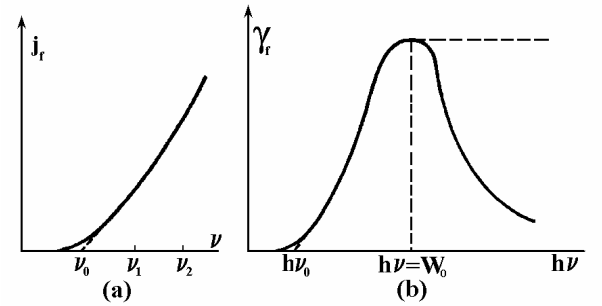


Fig.9.8. Dependența curentului fotoelectronic de intensitatea radiației incidente (a) şi caracteristica spectrală a metalului (b).

electric dintre catod şi anod devine accelerator iar curentul intră în regim de saturație. Când potențialul de retardare are valoarea V_0 curentul fotoelectronic se anulează şi are loc egalitatea,

$$eV_0 = \frac{m^* v_e^2}{2} = h\nu - \varphi\ ,$$

şi ținând cont de (9.2.40), rezultă,

$$V_0 = \frac{h}{e}\nu - \frac{1}{e}\varphi = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)\,. \tag{9.2.42}$$

Adică potențialul de retardare este o funcție liniară de ν.

Emisia fotoelectronică în cazul unui metal poate fi caracterizată prin ***sensibilitatea*** (sau constanta) γ_f, care se defineşte ca raportul dintre densitatea curentului fotoelectronic şi intensitatea fluxului luminos,

$$\gamma_f = \frac{j_f}{\Phi}\,, \tag{9.2.43}$$

şi se măsoară în $\mu A/lm$. Dacă se înmulțeşte j_f şi Φ_0 cu t, atunci γ_f reprezintă raportul dintre cantitatea de electricitate emisă şi energia absorbită (Coulombi/Joule). Cantitatea de electricitate poate fi caracterizată prin numărul electronilor emişi $n_e = j_f / e$, iar energia prin numărul de cuante absorbite $n_c = \Phi / h\nu$. Făcând raportul dintre n_e şi n_c se obține sensibilitatea cuantică

(randamentul cuantic),

$$\gamma = \frac{n_e}{n_c}, \tag{9.2.44}$$

care reprezintă numărul de electroni emişi când este absorbită o cuantă de energie. În cazul metalelor pure $\gamma = 10^{-3} \div 10^{-5}$.

Expresia densității curentului fotoelectronic este dată de legea lui Fowler*). În cazul temperaturilor mici, când $T \to 0K$, avem,

$$j_f = \frac{\alpha A}{2k_0}(h\nu - \varphi_M)^2, \tag{9.2.45}$$

unde A este constanta universală din formula lui Richardson, α este constanta de absorbție, definită ca raportul dintre numărul electronilor excitați (prin absorbție de cuante luminoase) şi numărul total al electronilor liberi din apropierea fotocatodului iar k_0 este constanta lui Boltzmann. În cazul temperaturilor ridicate avem,

$$j_f = \alpha A T^2 f(u), \tag{9.2.46}$$

unde,

$$f(u) = \int_{-\infty}^{u} \ln[1 + e^z]\,dz,$$

iar,

$$z = \frac{F_M - E_x}{k_0 T}.$$

Aşa cum rezultă din legea lui Fowler, în cazul temperaturilor scăzute (9.2.45) rezultă că dependența curentului fotoelectronic de frecvența radiației incidente este o funcție pătratică (Fig.9.8a). Graficul ce reprezintă variația constantei γ_f (sau γ) în funcție de frecvență poartă denumirea de ***caracteristică spectrală*** a metalului. În legătură cu forma reală a caracteristicii spectrale (Fig.8b) sunt necesare anumite precizări. La temperaturi scăzute caracteristica începe la frecvența $\nu = \nu_0$, adică atunci când energia fotonului este suficientă pentru a scoate electroni de pe nivelele cele mai ridicate din metal, aproximativ egale cu F_M. Odată cu creşterea frecvenței va creşte şi fotocurentul însă nu pătratic, ci mai lent, deoarece prin apropierea de marginea inferioară a benzii energetice, scade densitatea de stări şi se micşorează concentrația electronilor liberi. Creşterea curantului j_f şi a sensibilității γ_f continuă până la $h\nu = W_0$ (Fig.9.8b), când toți electronii sunt supuşi acțiunii

*) V. I. Gaponov, Electronika, vol. I, p.272, Fizmatgiz, Moskva, 1960.

cuantelor luminoase. Începând cu această frecvență s-ar părea că γ_f nu mai depinde de frecvență. În realitate are loc o scădere a lui γ_f deoarece odată cu creşterea frecvenței scade coeficientul de absorbție α. Maximul caracteristicii spectrale are loc, de regulă, la o frecvență ν_{max} ceva mai mică decât frecvența $\nu = W_0 / h$.

Pentru toate metalele, în stare pură şi cu suprafețe plane, caracteristica spectrală prezintă cel puțin un maxim. De aici rezultă că împărțirea efectului fotoelectric extern în efect fotoelectric normal şi efect fotoelectric selectiv este cu totul convențională. Diferența dintre aceste categorii constă numai în intervalul de frecvențe în care este amplasat maximul caracteristicii spectrale. La metalele alcaline şi alcalino-pământoase, unde $W_0 \cong 5eV$, maximul este amplasat în ultravioletul apropiat şi poate fi observat în condiții obişnuite de experiență. Pentru metalele greu fuzibile ca Ta, W sau Ni, la care $W_0 \cong 16eV$ maximul este amplasat în ultravioletul îndepărtat, unde condițiile de experiență sunt mai dificile.

9.3. CONTACTUL METAL-METAL.

Să considerăm două metale diferite, cu lucrurile de extracție φ_1 şi respectiv, φ_2 şi să presupunem că $\varphi_1 > \varphi_2$ (Fig.9.9a). Sistemul alcătuit din cele două metale puse în contact, la echilibru termodinamic este caracterizat prin existența unui nivel Fermi comun, adică $F_1 = F_2 = F$ (fig.9.9b). Deoarece $\varphi_1 > \varphi_2$, curenții termoelectrici de emisie satisfac inegalitatea $j_1 > j_2$ şi din metalul 2 va trece un număr de electroni mai mare decât acela care trece din metalul 1 în metalul 2 prin efectul de emisie termoelectronică. Din aceste motive metalul 1 se încarcă negativ iar metalul 2 pozitiv, astfel încât între cele două metale apare o ***diferență de potențial de contact externă.*** Câmpul electric care se formează la interfața celor două metale se opune deplasării electronilor din metalul 2 spre metalul 1, până când se stabileşte o stare de echilibru. Deoarece la echilibru termodinamic $j_1 = j_2$ rezultă că,

$$eV_c = \varphi_1 - \varphi_2, \tag{9.3.1}$$

adică diferența de potențial de contact externă dintre cele două metale este egală cu diferența dintre lucrurile de extracție dintre cele două metale, aflate în vid. Această mărime este independentă de adâncimile gropilor de potențial (W_{10} şi W_{20}) ale metalelor considerate. Dacă se măsoară diferența de potențial de contact şi cunoscând lucrul de extracție pentru un metal , atunci se poate determina cu precizie lucrul de extracție şi pentru celălalt metal. Apariția acestei diferențe de potențial este posibilă nu numai în cazul când cele două metale se află în contact intim, ci şi atunci când ele se află la distanțe la care pot face schimb de electroni datorită emisiei termoelectronice sau prin efect tunel.

Remarcăm faptul că la contactul dintre două metale diferite mai apare o ***diferență de potențial de contact internă***. Existența ei este determinată de faptul că nivelele Fermi pentru cele două metale în contact sunt diferite (adică $F_1 \neq F_2$) şi atunci la atingerea stării de echilibru termodinamic trebuie să coincidă (adică $F_1 = F_2 = F$), fapt care implică existența în regiunea

contactului a unei bariere de potențial suplimentare şi respectiv, a unui câmp electric determinat de aceasta. Să presupunem că W_{10} şi W_{20} sunt marginile inferioare ale ultimei benzi energetice ocupate cu electroni (banda de conducție) ale celor două metale şi cum în cazul din figura 9.9 avem $F_1 - W_{10} < F_2 - W_{20}$, atunci diferența de potențial de contact internă se poate exprima prin expresia,

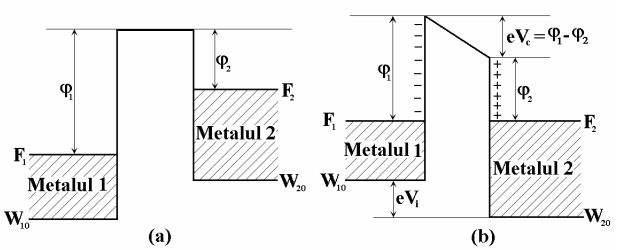


Fig.9.9. Diagrama energetică a două metale izolate, înainte de a avea loc un schimb de electroni (a) şi când cele două metale sunt aduse în contact (distanța dintre cele două metale este de ordinul distanțelor interatomice), iar în regiunea contactului datorită schimbului de electroni se formează straturile de sarcină spațială (b).

$$eV_i = (F_2 - W_{20}) - (F_1 - W_{10}) \tag{9.3.2}$$

adică este dată de diferența dintre energiile Fermi ale celor două metale izolate, măsurate de la nivelul cel mai coborât al benzii de conducție pentru fiecare metal. Cum la metale nivelul Fermi depinde slab de temperatură iar concentrația purtătorilor de sarcină este mare din (6.3.21) rezultă că putem scrie,

$$F_1 - W_{10} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_{10})^{2/3}}{2m_1^*} \quad \text{şi} \quad F_2 - W_{20} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_{20})^{2/3}}{2m^*}$$

şi astfel (9.3.2) se poate scrie sub forma,

$$eV_i = \frac{\hbar^2}{2}(3\pi)^{2/3}\left(\frac{n_{20}^{2/3}}{m_2^*} - \frac{n_{10}^{2/3}}{m_1^*}\right),$$

de unde rezultă că energia de contact internă depinde de concentrația electronilor din metalele izolate şi de masele efective ale electronilor liberi şi din evaluări numerice simple rezultă că această energie este mică, de ordinul a $10^{-3} \div 10^{-2}$ eV.

Să analizăm în continuare cazul în care se aplică o diferență de potențial pe contactul metal-metal. În acest scop să considerăm figura 9.10a, în care, pentru simplitate, este reprezentată numai diferența de potențial extern şi cum la echilibru termodinamic curenții care trec de la metalul 1

spre metalul 2 şi invers, sunt egali, rezultă că $j_1 = j_2 = j_s$. Dacă se aplică o diferență de potențial cu ´´-´´ pe metalul 2 şi cu ´´+´´ pe metalul 1 astfel încât,

$$V < \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{e},$$

atunci nivelele energetice ale metalului 2 se vor ridica față de cele ale metalului 1 şi deci,

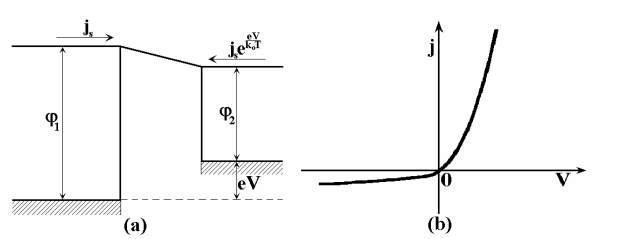


Fig.9.10. Reprezentarea schematică a contactului metal-metal şi fluxurile de electroni de la metalul 1 spre metalul 2 şi invers (a) şi caracteristica curent-tensiune a contactului metal-metal (b).

$$j_{1\to 2} = j_s; \qquad j_{2\to 1} = e^{\frac{eV}{k_0 T}}.$$

Curentul total al electronilor va fi dat de relația,

$$j_d = j_{2\to 1} - j_{1\to 2} = j_s\left(e^{\frac{eV}{k_0 T}} - 1\right), \tag{9.3.3}$$

şi poartă denumirea de ***curent direct***. Dacă acum se aplică o diferența de potențial cu „+" pe metalul 2 şi cu „-" pe metalul 1, atunci avem,

$$j_{1\to 2} = j_s; \qquad j_{2\to 1} = e^{-\frac{eV}{k_0 T}},$$

iar curentul total,

$$j_i = j_{2\to 1} - j_{1\to 2} = j_s\left(e^{-\frac{eV}{k_0 T}} - 1\right), \tag{9.3.4}$$

se numeşte ***curent invers*** şi se saturează rapid spre valoarea j_s. De aici rezultă că în cazul contactului intim a două matale cu lucruri de extracție diferite, în urma aplicării unei tensiuni de o

anumită polaritate, numită ***polaritate directă***, prin contact trece un curent intens, în timp ce la aplicarea unei tensiuni de polaritate inversă, prin contact trece numai un curent slab. Această proprietate a contactului metal-metal se numeşte ***redresare***. Dacă se consideră că $V > 0$ corespunde unei polarizări directe, iar $V < 0$ corespunde unei polarizări inverse, atunci relațiile (9.3.3) şi (9.3.4) pot fi reunite într-o singură expresie,

$$j = j_s\left(e^{\frac{eV}{k_0T}} - 1\right), \qquad (9.3.5)$$

care reprezintă forma analitică a caracteristicii curent-tensiune a două metale cu lucruri de extracție diferite şi aflate în contact intim. Caracteristica curent- tensiune este asimetrică şi corespunde fenomenului de redresare (Fig.9.10b). În cazul contactului metal-metal fenomenul de redresare este semnificativ numai dacă diferența de potențial de contact este apreciabilă, fapt care limitează aplicarea acestui fenomen în realizarea de dispozitive. Din aceste motive, pentru obținerea unui efect de redresare convenabil pentru aplicații, se utilizează contactul metal-semiconductor sau semiconductor-semiconductor.

9.4. CONTACTUL METAL-SEMICONDUCTOR (MS).

A.MĂRIMI CARACTERISTICE.

Toate dispozitivele semiconductoare (diode, tranzistori, fotodiode, traductorii Hall, etc.) au contacte metalice, care pot fi atât contacte ohmice (de exemplu, pentru realizarea conexiunilor) cât şi contacte active – redresoare. Pentru realizarea contactelor se utilizează metale foarte diferite şi de cele mai multe ori aliaje, având caracteristici fizice, chimice, mecanice şi termice corespunzătoare.

În majoritatea cazurilor în regiunea contactului metal-semiconductor (MS) apare o barieră energetică. Pentru a înțelege cum apare această barieră să considerăm figura 9.11a, unde sunt reprezentate nivelele energetice ale interfețelor metal-vacuum şi semiconductor-vacuum, independente unele de altele. Să definim mai întâi câteva mărimi. Prin ***nivel de vid*** se înțelege nivelul energetic al unui electron liber în vid, cu energia cinetică egală cu zero. Nivelul de vid este adesea luat ca nivel de referință pentru structura energetică, în funcție de poziția lui definindu-se afinitatea electronică şi lucrul de extracție. Se numeşte ***afinitate electronică***, χ_S, energia necesară unui electron pentru a trece de pe marginea inferioară a benzii de conducție pe nivelul de vid. Pentru semiconductorii uzuali, afinitatea electronică este în jur de 4eV ($\chi_{Ge} = 4{,}13eV$, $\chi_{GaAs} = 4{,}08eV$, $\chi_{Si} = 4{,}01eV$). Pentru semiconductori lucrul de extracție se defineşte la fel ca în cazul metalelor şi reprezintă diferența energetică între nivelul de vid şi nivelul Fermi.

Pentru exemplul ales în figura 9.11a, lucrul de extracție al metalului, φ_M, este mai mare decât lucrul de extracție, φ_S, al semiconductorului de tip n ($\varphi_M > \varphi_S$). La aducerea In contact intim a celor două a celor două cristale, în primul moment se obține o situație de neechilibru. Electronii din banda de conducție a semiconductorului vor trece în metal până pozițiile nivelelor Fermi

coincid (Fig.9.11b). De fapt, între metal şi semiconductor are loc un schimb de electroni dar cum lucrul de extracție al metalului este mai mare, din semiconductor înspre metal vor trece mai mulți electroni decât invers. Deoarece metalul a primit un surplus de electroni pe care semiconductorul i-a pierdut, între metal şi semiconductor se va stabili o diferență de potențial, care este egală cu diferența dintre lucrurile de extracție a celor două cristale, împărțită la sarcina elementară,

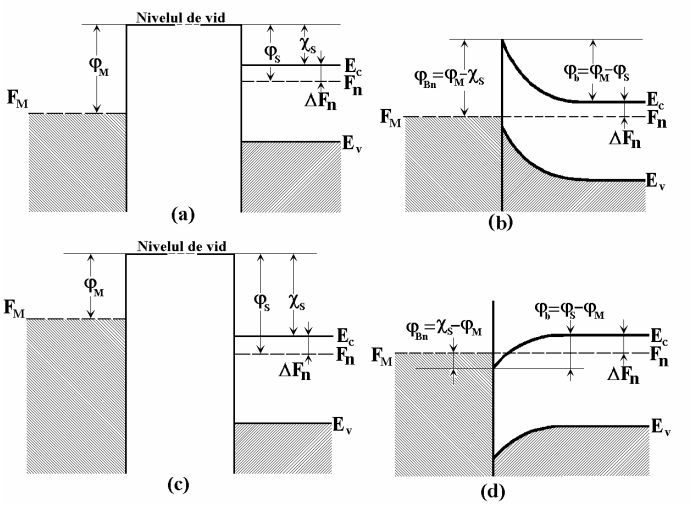


Fig.9.11. Diagrama nivelelor energetice la contactul ideal între un metal şi un semiconductor de tip n: a, b- cazul când $\varphi_M > \varphi_S$. Contactul are proprietatea de a redresa deoarece în banda de conducție a semiconductorului, la interfața cu metalul, apare bariera de potențial $\varphi_b = (\varphi_M - \varphi_S)$; c, d- cazul când $\varphi_M < \varphi_S$. Contactul este ohmic deoarece în banda de conducție nu există barieră potențială pentru electroni.

$$V_D = \frac{\varphi_M - \varphi_S}{e}. \qquad (9.4.1)$$

Această diferență de potențial poartă denumirea de ***potențial de contact*** sau ***potențial de difuzie***. Spre deosebire de metal, unde sarcinile spațiale formează un strat foarte subțire (de ordinul a $10^{-7} \div 10^{-8}$ cm, deci cu o grosime de câteva straturi monoatomice), în semiconductor, datorită concentrației mult mai mici a purtătorilor de sarcină în comparație cu metalul, se formează un strat de sarcină spațială care pătrunde înspre semiconductor mult mai adânc (de la 10^{-6} până la 10^{-4} cm). Acest strat este sărăcit în purtători de sarcină liberi şi se numeşte ***strat de baraj*** sau ***strat Schottky***, care în figura 9.12a este notat cu l_{no}. Electronii din metal, pentru a trece în semiconductor, trebuie să învingă bariera de potențial $\varphi_{Bn} = (\varphi_M - \chi_S)$, iar electronii din semiconductor pentru a trece în

metal trebuie să învingă bariera de potențial $\varphi_b = (\varphi_M - \varphi_S)$.

Datorită formării barierei energetice, contactul MS cu $\varphi_M > \varphi_S$, are proprietăți de redresare. La tensiunea de polarizare directă („+" la metal şi „-" la semiconductor) bariera de potențial scade iar la polarizare inversă („-" la metal şi „+" la semiconductor), bariera de potențial creşte (Fig.9.12). Din figura 9.11b, se observă că, în regiunea de trecere, dacă bariera de potențial $\varphi_b = (\varphi_M - \varphi_S)$ este mare, atunci marginea superioară a benzii de valență se apropie foarte

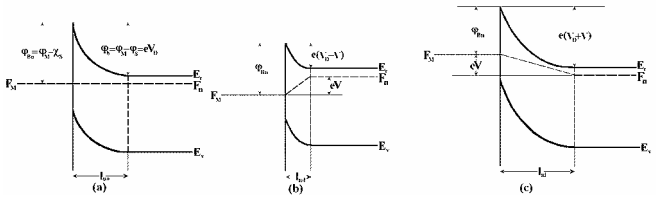


Fig.9.12. Contactul metal-semiconductor de tip n a: la echilibru termodinamic; b- la polarizare directă (plus pe metal şi minus pe semiconductor); c- la polarizare inversă (minus pe metal şi plus pe semiconductor).

mult de nivelul Fermi, fapt care favorizează generarea pe cale termică a golurilor în banda de valență. În felul acesta la contactul MS cu $\varphi_M > \varphi_S$, poate să apară un ***strat de inversie*** (cu conducție de tip p) şi deci, o joncțiune $p^+ - n$ (Fig.9.12). Astfel metalul poate să injecteze goluri în semiconductor.

În cazul contactului dintre un metal şi un semiconductor cu conducție de goluri (Fig.9.13), se manifestă proprietatea de redresare numai dacă $\varphi_M < \varphi_S$. Într-adevăr, după efectuarea contactului intim între cele două cristale, echilibrul termodinamic se realizează prin trecerea electronilor din metal în semiconductor în număr mai mare decât invers. Potențialul de difuzie, fixat cu „+" pe metal şi „-" pe semiconductor se determină din expresia,

$$V_D = \frac{(\varphi_S - \varphi_M)}{e}. \qquad (9.4.2)$$

În cazul când $\varphi_S > \varphi_M$ contactul metal-semiconductor de tip p este redresor deoarece apare bariera de potențial $\varphi_b = (\varphi_S - \varphi_M)$, care împiedică trecerea golurilor din semiconductor în metal. Această barieră scade dacă se aplică semiconductorului un potențial pozitiv în raport cu metalul. Dacă însă $\varphi_S < \varphi_M$, atunci în semiconductor, în vecinătatea contactului, apare un strat „de îmbogățire" în purtători de sarcină majoritari a cărui rezistență este mică şi nu prezintă practic efectul de redresare, contactul fiind aproape „ohmic". Cunoaşterea potențialului de contact este utilă deoarece valoarea lui intră într-o serie de mărimi caracteristice ale diodelor metal-semiconductor, cunoscute sub denumirea de ***diode Schottky***.

In cazul unui contact ideal dintre un metal şi un semiconductor de tip n, bariera de potențial φ_{Bn} este dată de diferența dintre lucrul de extracție al metalului, φ_M, şi afinitatea electronică a

semiconductorului, χ_S , adică,

$$\varphi_{Bn} = \varphi_M - \chi_S \,. \tag{9.4.3}$$

Pentru un contact ideal dintre un metal şi un semiconductor de tip p, în mod similar se poate obține,

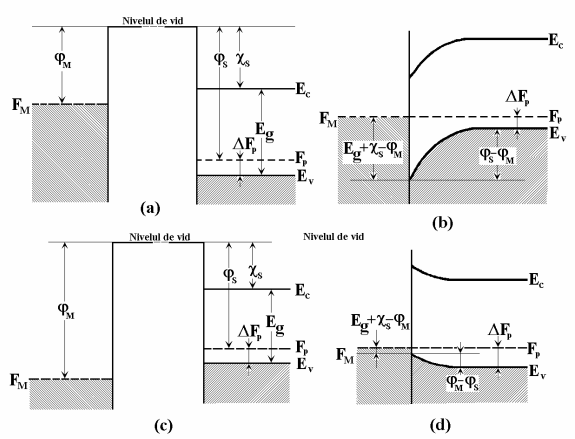


Fig.9.13. Diagrama nivelelor energetice la contactul ideal între un metal şi un semiconductor de tip p: a, b- cazul când $\varphi_S > \varphi_M$; c, d- cazul când $\varphi_S < \varphi_M$.

$$\varphi_{Bp} = E_g - \varphi_M + \chi_S \,. \tag{9.4.4}$$

Din ultimele două relații rezultă că pentru un semiconductor dat, care formează un contact ideal cu un anumit metal este satisfăcută relația,

$$\varphi_{Bn} + \varphi_{Bp} = E_g \,. \tag{9.4.5}$$

Pentru a explica forma particulară a benzilor energetice, de exemplu pentru structurile metal-semiconductor de tip n (Fig.9.12a), este necesară o evaluare prealabilă a intensității câmpului electric din regiunea de contact. Dacă considerăm valorile uzuale $l_{no} \cong 10^{-7} m$ şi $\varphi_b = 1eV$ se obține câmpul electric din regiunea contactului $E_b = \varphi_b / el_{no} \cong 10^7 V/m$. Valoarea obținută este cu cel puțin trei ordine de mărime mai mică decât intensitatea câmpului intern care determină spectrul energetic al electronilor din semiconductor. Prin urmare, câmpul din regiunea barierei nu

poate afecta apreciabil forma spectrului energetic (adică lărgimea benzii energetice interzise, E_g, sau energiile de activare ale impurităților, ΔE_D şi ΔE_A). Acest câmp poate determina doar o curbare a tuturor nivelelor energetice din semiconductor. Curbarea nivelelor energetice din semiconductor se poate explica şi mai direct prin variația intervalului energetic dinte nivelul Fermi F_n şi marginea inferioară a benzii de conducție E_c în funcție de variația concentrației electronilor. Pe măsură ce ne apropiem de contact, concentrația electronilor scade iar $\Delta F_n = E_c - F_n$ creşte. Cum poziția nivelului Fermi este determinată de condițiile de echilibru termodinamic rezultă că toate nivelele se vor curba, inclusiv E_c, E_D, E_A şi E_v în raport cu nivelele Fermi F_n sau F_p.

În regiunea stratului de baraj (Fig.9.12a), unde se manifestă câmpul de contact E_b şi potențialul de difuziune V_D, condiția de neutralitate electrică nu mai este satisfăcută. Pentru determinarea mărimilor E_b şi l_{no} vom utiliza ecuația Poisson pentru cazul unidimensional,

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s}, \tag{9.4.6}$$

unde $\varepsilon_s = \varepsilon_r \varepsilon_0$ reprezintă constanta dielectrică a semiconductorului, iar $\rho(x)$ este densitatea de sarcină spațială care se poate scrie sub forma,

$$\rho(x) = e\left[N_D(x) - n(x)\right], \tag{9.4.7}$$

unde $n(x)$ este concentrația electronilor în stratul de sarcină spațială, iar e este sarcina elementară neafectată de semn. În ipoteza că în regiunea de sarcină spațială nu există purtători de sarcină liberi iar concentrația donorilor este uniformă, adică $n(x) = 0$ şi $\rho(x) = eN_D$, atunci,

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{eN_D}{\varepsilon_s} \quad \text{pentru} \quad 0 \le x \le l_{no} \tag{9.4.8}$$

Efectuând prima integrare, se obține expresia câmpului electric,

$$E_b(x) = \frac{eN_D}{\varepsilon_s} x + a_1 \tag{9.4.9}$$

şi ținând cont de condiția la limită $E_b(l_{no}) = 0$ rezultă $a_1 = -eN_D l_{no} / \varepsilon_s$ şi deci,

$$E_b(x) = E_m\left(1 - \frac{x}{l_{no}}\right), \tag{9.4.10}$$

unde,

$$E_m = E_b(0) = -\frac{eN_D l_{no}}{\varepsilon_s}, \tag{9.4.11}$$

reprezintă valoarea maximă a câmpului electric, localizată la interfața metal-semiconductor

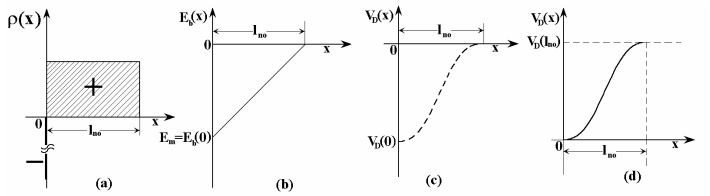


Fig.9.14. Dependența sarcinii spațiale (a), câmpului electric (b) şi potențialului de distanța x în regiunea contactului metal-semiconductor de tip n (c, d): a – sarcina spațială $\rho(x)$; b – câmpul electric $E_b(x)$; c, d – potențialul de difuzie $V_D(x)$.

(Fig.9.14b). Variația potențialului de barieră cu distanța se obține prin integrarea expresiei (9.4.10),

$$V_D(x) = -\int E_b(x)dx = -E_m x + \frac{E_m x^2}{2l_{no}} + a_2 . \tag{9.4.12}$$

ia din condiția la limită $V_D(l_{no}) = 0$, se obține $a_2 = E_m l_{n0}/2$ şi deci,

$$V_D(x) = \frac{E_m}{2l_{no}}(l_{no} - x)^2 . \tag{9.4.13}$$

Valoarea maximă a potențialului este localizată chiar la interfața metal-semiconductor,

$$V_D = V_D(0) = -\frac{eN_D l_{no}^2}{2\varepsilon_s}, \tag{9.4.14}$$

iar curba de variație a potențialului de contact cu distanța este prezentată în figura 9.14d. De mute ori acest grafic este prezentat într-o manieră diferită şi anume se ia drept referință valoarea potențialului la interfața metal-semiconductor (curba punctată din figura 9.14c). Evident, în acest caz avem,

$$V_D(l_{no}) = \frac{eN_D l_{no}^2}{2\varepsilon_s},$$

şi deci lărgimea stratului de sarcină spațială va fi dată de,

$$l_{no} = \left(\frac{2\varepsilon_s V_D}{eN_D} \right)^{1/2} \quad \text{sau} \quad l_{no} = \left(\frac{2\varepsilon_s \varphi_b}{e^2 N_D} \right)^{1/2} . \tag{9.4.15}$$

Considerând un semiconductor în care $\varepsilon_r = 10$, $\varphi_b = 0{,}7eV$, $N_D = 10^{22} m^{-3}$ şi cum $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12} Fm^{-1}$ iar $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19} C$, rezultă că $l_{no} \cong 2{,}78 \cdot 10^{-7} m$. Dacă se cunoaşte variația barierei energetice cu distanța, $\varphi_b(x) = eV_D(x)$, atunci se poate determina legea de variație a concentrației purtătorilor de sarcină din regiunea de sarcină spațială,

$$n_n(x) = N_c \exp\left[-\frac{\Delta F_n + \varphi_b(x)}{k_0 T} \right] = n_{no} \exp\left[-\frac{\varphi_b(x)}{k_0 T} \right]. \tag{9.4.16}$$

În volumul semiconductorului, unde $\varphi_b(x) = 0$, concentrația electronilor va fi $n_n(x) = n_{no}$. Pe măsură ce ne apropiem de interfața metal semiconductor, concentrația electronilor scade devenind minimă la $x = 0$, unde $\varphi_b(0) = \varphi_M - \varphi_S$ (Fig.9.12a). În cazul structurii analizate de noi (Fig.9.12), odată cu scăderea concentrației electronilor (purtătorii de sarcină majoritari) în regiunea de barieră, are loc o creştere a concentrației golurilor (purtătorii de sarcină minoritari).

Lărgimea stratului de sarcină spațială variază în funcție de tensiunea de polarizare externă. Astfel, dacă în (9.4.15) se înlocuieşte potențialul de difuziune, V_D, prin $V_D \mp V$ (unde semnul „-" corespunde polarizării directe, iar semnul „+" corespunde polarizării inverse), atunci, pentru lărgimea stratului de sărăcire, se obține,

$$l_n = \left[\frac{2\varepsilon_s (V_D \mp V)}{eN_D} \right]^{1/2} = l_{no} \left[1 \mp \frac{V}{V_D} \right]^{1/2}, \tag{9.4.17}$$

unde l_{no} este lărgimea stratului de sărăcire în absența polarizării. Pe de altă parte, variația lărgimii l_n a stratului Schottky în funcție de tensiunea externă va produce o variație a sarcinii totale Q, înmagazinată în regiunea e trecere. Capacitatea regiunii de trecere se defineşte ca raportul dintre variațiile sarcinii Q şi a tensiunii totale $V_j = V_D \mp V$, adică,

$$C_b = \frac{dQ}{dV_j} . \tag{9.4.18}$$

Având în vedere figura 9.14a, sarcina înmagazinată în regiunea de trecere se poate scrie sub forma,

$$Q = Sel_n N_D = Sel_{n0} N_D \left[1 \mp \frac{V}{V_D} \right]^{1/2} = Q_0 \left[1 \mp \frac{V}{V_D} \right]^{1/2}, \tag{9.4.19}$$

unde S este aria totală a joncțiunii, iar Q_0 este sarcina din stratul de sărăcire în absența polarizării. Prin urmare, capacitatea de barieră se poate scrie sub forma,

$$C_b = \frac{dQ}{dV_j} = \frac{d(eSN_D l_n)}{d(eN_D l_n^2 2\varepsilon_s)} = \frac{\varepsilon_s S}{l_n} = S\left[\frac{\varepsilon_s e N_D}{2(V_D \mp V)}\right]^{1/2} = \frac{C_{bo}}{(1 \mp V/V_D)^{1/2}}, \quad (9.4.20)$$

unde,

$$C_{bo} = S\left[\frac{e\varepsilon_s N_D}{2V_D}\right]^{1/2},$$

reprezintă capacitatea regiunii de trecere în absența polarizării externe. Raționamente similare se pot face şi în cazul contactului metal-semiconductor de tip p.

B.CARACTERISTICA CURENT-TENSIUNE A CONTACTULUI MS.

Curentul prin contactul MS este cauzat de purtătorii de sarcină majoritari. Dacă ținem cont atât de faptul că înălțimea barierei energetice de la interfața metal-semiconductor poate fi influențată de foarte mulți factori (starea de cristalinitate, impuritățile necontrolate, nepotrivirea de rețea cristalină dintre metal şi semiconductor, etc.) cât şi de complexitatea proceselor fizice la trecerea purtătorilor de sarcină prin regiunea de sarcină spațială rezultă o mare dificultate în a elabora o teorie unitară pentru a găsi caracteristicile curent-tensiune. În decursul timpului au fost propuse mai multe teorii ale căror rezultate vor fi prezentate pe scurt în continuare.

Teoria emisiei termoelectronice în care se fac următoarele ipoteze simplificatoare:

- Înălțimea barierei energetice de la contactul metal-semiconductor este mult mai mare decât $k_0 T$ $(\varphi_b >> k_0 T)$;
- Grosimea stratului de sarcină spațială este mai mică decât drumul liber mijlociu al purtătorilor de sarcină $(l_{no} < \ell)$ astfel încât se neglijează interacțiunile purtătorilor de sarcină din regiunea de trecere;
- Se neglijează atât forțele de imagine cât şi reflexiile cuantice ale electronilor;
- Se consideră că electronii pot circula în ambele sensuri.

Calcularea curentului, în acest caz , se face la fel ca în cazul diodei cu vid. Singura deosebire constă în faptul că lucrul de extracție trebuie înlocuit cu înălțimea barierei de potențial de la contactul metal semiconductor. Din aceste motive această teorie este cunoscută şi sub denumirea de ***teoria diodei redresoare*** şi este adevărată în cazul semiconductorilor cu mobilitate mare (Ge, Si, GaAs, InSb, etc.).

Să presupunem că avem un contact metal – semiconductor de tip n în condiții de polarizare directă (Fig.9.12b) („+" pe metal şi „-" pe semiconductor) când înălțimea barierei de potențial se micşorează prin efect Schottky, iar densitatea curentului format de electronii ce trec din semiconductor în metal va fi dată de legea lui Richardson-Dushman (9.2.8),

$$j_{S\to M} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_b + \Delta F_n - eV}{k_0 T}\right) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_{Bn} - eV}{k_0 T}\right), \qquad (9.4.21)$$

unde A^* este constanta Richardson-Dushman efectivă. Pentru electronii care trec din metal în semiconductor bariera energetică $\varphi_{Bn} = \varphi_M - \chi_S$ nu este influențată de tensiunea externă deoarece aceasta se localizează pe semiconductor în regiunea sărăcită în purtători de sarcină liberi şi deci putem scrie,

$$j_{M\to S} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_{Bn}}{k_0 T}\right). \qquad (9.4.22)$$

Densitatea de curent care curge prin structura MS este egală cu diferența dintre $j_{S\to M}$ şi $j_{M\to S}$, adică,

$$j = j_{S\to M} - j_{M\to S} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_{Bn}}{k_0 T}\right)\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right) - 1\right] = j_s\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right) - 1\right], \qquad (9.4.23)$$

unde,

$$j_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_{Bn}}{k_0 T}\right), \qquad (9.4.24)$$

reprezintă densitatea curentului de saturație, corespunzător unei polarizări inverse („-" pe metal şi „+" pe semiconductor).

Teoria difuziei se aplică în cazul când lărgimea stratului de sărăcire depăşeşte drumul liber mijlociu al purtătorilor de sarcină liberi şi trebuie să se țină cont de faptul că transportul purtătorilor se face atât sub acțiunea câmpului electric din stratul de sărăcire cât şi prin difuzie. Ecuațiile care descriu procesele fizice din stratul de sărăcire se pot scrie sub forma,

$$\begin{gathered}\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s}, \quad \rho(x) = e(N_D - n_n); \\ j = j_n = en_n\mu_n E + eD_n\frac{dn_n}{dx}; \quad E = -\frac{dV}{dx}\end{gathered} \qquad (9.4.25)$$

unde s-a ținut cont numai de purtătorii de sarcină majoritari. Acest sistem de ecuații se poate rezolva dacă se fac următoarele ipoteze:

- se neglijează contribuția purtătorilor de sarcină minoritari la trecerea curentului prin contactul metal-semiconductor;
- purtătorii de sarcină majoritari din semiconductor satisfac statistica Maxwell-Boltzmann şi deci nu intervine degenerarea;

- în orice secțiune a stratului de sărăcire curentul este constant (j=const.);
- se neglijează fenomenele de recombinare în stratul de sărăcire;
- impuritățile donoare sunt complet ionizate;
- se presupune că este adevărată relația lui Einstein ($eD_n = k_0 T \mu_n$).

Grosimea stratului de sarcină spațială nu este cunoscută şi trebuie determinată din utilizarea condițiilor la limită. Dacă considerăm $x = 0$ la contactul cu metalul iar $x = l_n$ este lărgimea stratului Schottky, condițiile la limită vor fi,

$$\begin{aligned} &n_n\big|_{x=l_n} = n_{no}\,;\; n_n\big|_{x=0} = n_{no}\exp\left(-\frac{eV_D}{k_0 T}\right)\,; \\ &V\big|_{x=0} = 0;\;\; V\big|_{x=l_n} = V_D - V\,;\; \frac{dV}{dx}\Big|_{x=l_n} = 0\,. \end{aligned} \tag{9.4.26}$$

În cadrul ipotezelor simplificatoare de mai sus şi cu condițiile la limită (9.4.19), pentru densitatea de curent se obține expresia,

$$j = e\mu_n n_{no}|E|_{x=0}\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right) - 1\right] = j_s\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right) - 1\right]. \tag{9.4.27}$$

Această expresie pentru densitatea curentului se aseamănă foarte mult cu cea dedusă în cadrul teoriei diodei (9.4.19), deoarece cuprinde factorul $\left[\exp(eV/k_0 T) - 1\right]$. Remarcăm însă faptul că în această expresie curentul invers de saturație $j_s = en_{no}\mu_n|E|_{x=0}$ nu mai este o constantă deoarece depinde de tensiunea de polarizare aplicată contactului. Integrând de două ori prima ecuație din (9.4.14) în care $\rho(x) = eN_D$, se obține,

$$V(x) = -\frac{eN_D}{2\varepsilon_s}x^2 + a_1 x + a_2\,,$$

şi utilizând condițiile la limită (9.4.19), rezultă,

$$V(x) = -\frac{eN_D}{2\varepsilon_s}x^2 + \frac{eN_D l_n}{\varepsilon_s}x \quad \text{şi} \quad l_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{eN_D}(V_D - V)}\,. \tag{9.4.28}$$

Prin urmare câmpul electric în $x = 0$ va fi egal cu,

$$\left|\vec{E}\right|_{x=0} = \left|-\frac{dV}{dx}\right|_{x=0} = |a_1| = \frac{eN_D}{\varepsilon_s}l_n = \sqrt{\frac{2eN_D}{\varepsilon_s}}\cdot\sqrt{V_D - V}\,, \tag{9.4.29}$$

iar expresia densității de curent va avea forma,

$$j = en_{no}\sqrt{\frac{2eN_D}{\varepsilon_s}}\cdot\sqrt{V_D - V}\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right)-1\right]. \qquad (9.4.30)$$

Din această expresie rezultă că la polarizare inversă curentul este proporțional cu $\sqrt{V_D - V}$, adică cu rădăcina pătrată a tensiunii inverse aplicate. În conducție directă, în mod evident, variația termenului cu radical este mult mai lentă decât cea a termenului exponențial. Aceste rezultate confirmă concluziile de la începutul acestui paragraf.

C.CONTACTE OHMICE ŞI CONTACTE INJECTOARE.

Pentru orice tip de dispozitiv cu semiconductori (diodă, tranzistor, etc.), elementul cel mai important este contactul ohmic. Aşa cum se ştie, prin contact ohmic se înțelege contactul dintre un metal şi un semiconductor a cărui caracteristică curent-tensiune este liniară indiferent de polaritatea tensiunii aplicate. Din acest punct e vedere astfel de contacte se mai numesc şi ***contacte liniare*** sau ***contacte neredresoare***.

Noțiunea de contact ohmic este simplă la o primă vedere dar în realitate este mult mai complexă. Pe lângă liniaritate contactul ohmic trebuie să mai aibă încă o proprietate foarte importantă şi anume ***absența injecției purtătorilor de sarcină***. Într-adevăr dacă am presupune că la contactul ohmic are loc injecția purtătorilor de sarcină atunci toate procesele fizice din dispozitivele semiconductoare s-ar modifica drastic. Să luăm, de exemplu, o joncțiune p-n cu contacte metalice ohmice atât spre regiunea p cât şi spre regiunea n. Aşa cum se ştie, curentul invers într-o astfel e joncțiune este determinat de purtătorii de sarcină minoritari la echilibru termic (adică de n_{po} şi p_{no}). În cazul când contactele ohmice ar fi injectoare, după aplicarea tensiunii de polarizare inversă, se vor injecta electroni în regiunea p şi goluri în regiunea n. Astfel, concentrațiile purtătorilor de sarcină minoritari din cele două regiuni cresc odată cu tensiunea de polarizare inversă iar pe caracteristica curent-tensiune nu se mai poate observa fenomenul de saturație.

O altă cerință care se impune contactului ohmic este aceea ca rezistența lui electrică să fie minimă deoarece rezistența de contact este întotdeauna o rezistență parazită. Pentru a caracteriza contactele ohmice se introduce noțiunea de rezistență specifică de contact, care se poate defini cu ajutorul relației,

$$R_c = \left(\frac{\partial j}{\partial V}\right)^{-1}_{V=0}, \quad \left[\Omega\cdot cm^2\right]. \qquad (9.4.31)$$

Dacă luăm în considerație caracteristica curent tensiune a contactului metal-semiconductor în aproximația emisiei termoelectronice (9.4.23), atunci pentru rezistența specifică de contact se obține următoarea expresie,

$$R_c = \frac{k_0}{eA^*T}\cdot\exp\left(\frac{\varphi_{Bn}}{k_0T}\right). \qquad (9.4.32)$$

Din relația (9.4.32) rezultă că rezistența de contact este cu atât mai mică cu cât bariera energetică φ_{Bn} este mai mică. Prin urmare, un contact ohmic trebuie să satisfacă următoarele condiții:

- liniaritatea caracteristicilor curent-tensiune;
- absența injecției purtătorilor de sarcină;
- rezistență specifică de contact minimă.

Realizarea practică a unor contacte ohmice, care să satisfacă în întregime aceste cerințe, este foarte dificilă. Creşterea rezistenței specifice de contact este cauzată de stratul de sarcină spațială şi deci de bariera potențială din regiunea contactului. În plus, prezența acestei bariere de potențial, poate favoriza injecția unui tip sau altul de purtători de sarcină. Dacă această barieră de potențial nu s-ar forma atunci rezistența contactului ar fi egală cu suma dintre rezistența metalului şi a semiconductorului. Una dintre metodele eficiente de micşorare a rezistenței de contact cât şi a

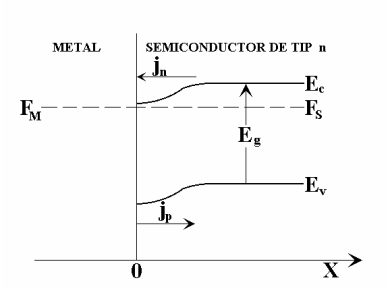


Fig.9.15. Diagrama energetică a unui contact metal-semiconductor neredresor.

injecției de purtători de sarcină minoritari constă în realizarea unei regiuni de semiconductor din vecinătatea contactului metalic cu o rezistență mult mai mică decât restul volumului de semiconductor. Cum regiunea din vecinătatea contactului este puternic dopată se va diminua mult şi injecția purtătorilor de sarcină minoritari. Structura energetică a unui astfel de contact este ilustrată în figura 9.15. Dacă în vecinătatea lui x=0 nivelul Fermi din semiconductor este foarte apropiat de banda de conducție atunci raportul dintre densitatea curentului de goluri şi cea de electroni, în planul x=0, se poate aproxima prin relația,

$$\frac{j_p}{j_n} \approx \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right).$$

Din această relație se poate observa că un contact de acest tip ($metal - n^+ - n$) este un foarte bun rezervor pentru injecția purtătorilor de sarcină majoritari (electronii în cazul de față) în timp ce injecția purtătorilor de sarcină minoritari (golurile) practic nu se realizează.

Pentru ca injecția să influențeze proprietățile electrice ale dispozitivelor pe bază de semiconductori este necesar ca purtătorii de sarcină injectați să aibă o concentrație mai mare decât cea a purtătorilor de sarcină la echilibrul termodinamic din volumul semiconductorului. Din aceste motive, atât pentru studiul injecției cât şi pentru realizarea dispozitivelor semiconductoare, se aleg materiale semiconductoare cu concentrații mici ale purtătorilor de sarcină liberi. În acest scop se utilizează semiconductorii intrinseci sau semiconductorii compensați. În figura 9.16 este ilustrată

diagrama energetică a contactelor injectoare de tipul $metal - n^+ - i$, unde n^+ înseamnă regiune de tip n puternic dopată, iar i înseamnă semiconductor intrinsec. Contactul injector din figura 9.16a cu regiunea n^+ nedegenerată este eficient din punctul de vedere al injecției de electroni numai la temperaturi ridicate când concentrația electronilor în această regiune este suficient de mare.

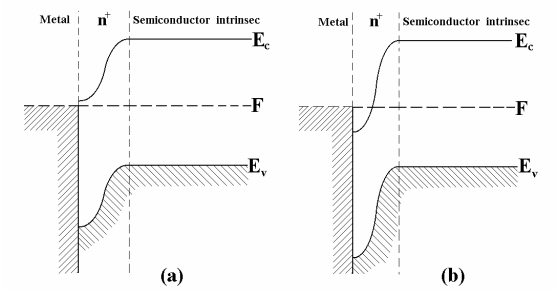


Fig.9.16. Diagrama energetică a contactelor injectoare de tipul $metal - n^+ - i$ (intrinsec) cu regiunea n^+ nedegenerată (a) şi cu regiunea n^+ degenerată (b).

Regiunea n^+ din figura 9.16b, fiind degenerată, face ca un astfel de contact sa fie bun injector de electroni până la temperaturi destul de coborâte.

În cazul contactelor injectoare de goluri se pot reprezenta diagramele energetice corespunzătoare, iar procesele fizice care au loc sunt similare.

9.5. GENERAREA ŞI RECOMBINAREA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ.

Ori de câte ori sunt perturbate condițiile de echilibru termodinamic într-un semiconductor (adică $n_0 p_0 \neq n_i^2$) apar o serie de noi procese fizice care tind să aducă sistemul la echilibru termodinamic (adică $n_0 p_0 = n_i^2$). În cazul injecției purtătorilor de sarcină în exces, mecanismul care readuce sistemul la echilibru constă în procesele de recombinare ale purtătorilor de sarcină minoritari injectați cu purtătorii de sarcină majoritari care există în semiconductor la o anumită temperatură. În funcție de natura proceselor de recombinare, energia care rezultă din aceste procese poate fi emisă sub formă de fotoni sau poate fi disipată în rețeaua cristalină sub formă de căldură. Când sunt emişi fotoni, procesele se numesc ***procese de recombinare radiative***, iar în caz contrar se numesc ***procese neradiative***.

Fenomenele de recombinare mai pot fi clasificate ca fiind procese directe sau indirecte. Recombinarea directă, care se mai numeşte şi recombinare bandă-bandă, predomină în semiconductorii cu benzi energetice directe, de exemplu GaAs, în timp ce recombinarea indirectă se

realizează prin intermediul centrilor de recombinare şi predomină în semiconductorii cu benzi energetice indirecte.

A.RECOMBINAREA BANDĂ-BANDĂ.

Să considerăm un semiconductor cu benzi energetice directe la echilibru termodinamic. Oscilațiile termice permanente ale atomilor din nodurile rețelei cristaline pot determina ruperea legăturilor chimice dintre atomii vecini. Când o astfel de legătură este ruptă, automat este generată o pereche electron-gol. În limbajul benzilor energetice asta înseamnă că prin intermediul energiei termice a rețelei cristaline este excitat un electron din bana de valență în banda de conducție, iar în banda de valență rămâne o stare liberă, adică un gol. Aceste procese se numesc procese de generare şi sunt reprezentate prin rata de generare G_t în figura 9.5.17a. Când un electron din banda de conducție trece şi ocupă o stare liberă din banda de valență se spune că este anihilată o pereche electron-gol sau că un electron recombină cu un gol iar acest proces se numeşte recombinare. În figura 9.5.17a intensitatea acestor procese este notată prin R_t. La echilibru termodinamic rata de generare G_t trebuie să fie egală cu rata de recombinare, adică $G_t = R_t$, astfel încât concentrațiile purtătorilor de sarcină să fie constante iar condiția $n_0 p_0 = n_i^2$ să fie satisfăcută.

Când într-un semiconductor cu benzi energetice directe sunt introduşi purtători de sarcină în exces probabilitatea de recombinare a electronilor cu golurile este mare deoarece minimul absolut al benzii de conducție se află în acelaşi punct cu maximul absolut al benzii de valență în spațiul vectorilor de undă şi nu este nevoie să participe la actul recombinării o a treia particulă (un centru de recombinare sau un fonon). Este de aşteptat ca rata proceselor de recombinare R să fie proporțională atât cu concentrația electronilor din banda de conducție cât şi cu concentrația golurilor din banda e valență, adică,

$$R = ßnp\,, \tag{9.5.1}$$

unde ß este o constantă de proporționalitate. Aşa cum am văzut mai sus, la echilibru termodinamic, rata de recombinare trebuie să fie egală cu rata de generare. Prin urmare, pentru un semiconductor cu conducție electronică, putem scrie,

$$G_t = R_t = ßn_{no}p_{no}\,, \tag{9.5.2}$$

unde n_{no} şi p_{no} reprezintă concentrațiile electronilor şi golurilor într-un semiconductor electronic la echilibru termodinamic. Dacă se iluminează o probă dintr-un cristal semiconductor atunci vor fi generate perechi electron-gol cu rata G_L, iar concentrațiile purtătorilor de sarcină vor creşte în comparație cu valorile lor la echilibru termodinamic. În aceste condiții ratele de recombinare şi generare vor deveni,

$$R = ßn_n p_n = ß(n_{no} + \Delta n)(p_{no} + \Delta p);\quad G = G_L + G_t\,, \tag{9.5.3}$$

unde Δn şi Δp sunt concentrațiile purtătorilor de sarcină în exces, adică,

$$\Delta n = n_n - n_{no}\,; \quad \Delta p = p_n - p_{no}\,, \tag{9.5.4}$$

iar $\Delta n = \Delta p$ pentru a menține condiția de neutralitate electrică. Variația în timp a concentrației purtătorilor de sarcină minoritari este dată de,

$$\frac{dp_n}{dt} = G - R = G_L + G_t - R\,. \tag{9.5.5}$$

În regim staționar $dp_n / dt = 0$ şi din (9.5.5) rezultă,

$$G_L = R - G_t \equiv U\,, \tag{9.5.6}$$

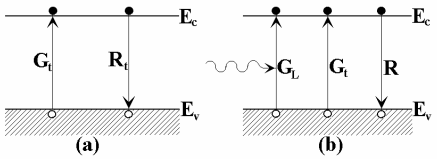


Fig.9.17. Recombinarea bandă-bandă a perechilor electron-gol la echilibru termodinamic (a) şi în prezența iluminării (b).

unde U este rata netă de recombinare. Dacă introducem (9.5.2) şi (9.5.3) în (9.5.6) atunci obținem,

$$U = ß(n_{no} + p_{no} + \Delta p)\Delta p\,. \tag{9.5.7}$$

La nivel slab de injecție, când $\Delta p, p_{no} << n_{no}$, relația (9.5.7) se simplifică astfel,

$$U = ßn_{no}\Delta p = \frac{p_n - p_{no}}{\dfrac{1}{ßn_{no}}}\,. \tag{9.5.8}$$

Prin urmare rata netă a recombinării este proporțională cu concentrația în exces a purtătorilor de sarcină minoritari şi devie egală cu zero ($U = 0$) la echilibru termodinamic. Constanta de proporționalitate $\tau_p = 1/ßn_{no}$ se numeşte timp e viața al purtătorilor de sarcină minoritari şi deci putem scrie,

$$U = \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p}\,. \tag{9.5.9}$$

Semnificația fizică a timpului de viață se poate uşor înțelege dacă urmărim răspunsul tranzitoriu al unei probe de semiconductor după întreruperea instantanee a sursei de iluminare. În acest scop să considerăm o probă dintr-un cristal semiconductor, aşa cum se arată în figura 9.17a şi să presupunem că este iluminată în aşa el încât sunt create perechi electron-gol uniform în tot volumul semiconductorului cu rata de generare G_t. Dependența de timp a concentrației purtătorilor de sarcină minoritari este dată de relația (9.5.5), iar în regim staționar şi ținând cont de (9.5.6) şi (9.5.9) rezultă,

$$G_L = U = \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p}, \tag{9.5.10}$$

sau,

$$p_n = p_{no} + \tau_p G_L . \tag{9.5.11}$$

Dacă la un moment dat, să spunem $t = 0$, lumina este întreruptă instantaneu, atunci condițiile la limită vor fi,

$$p_n(t = 0) = p_{no} + \tau_p G_L \; ; \quad p_n(t \to \infty) = p_{no} . \tag{9.5.12}$$

În acest caz ecuația (9.5.5) se poate scrie sub forma,

$$\frac{dp_n}{dt} = G_t - R = -U = -\frac{p_n - p_{no}}{\tau_p}, \tag{9.5.13}$$

şi cu condițiile la limită (9.5.12), are soluția,

$$p_n(t) = p_{no} + \tau_p G_L e^{-t/\tau_p} . \tag{9.5.14}$$

În figura 9.18b este ilustrată dependența de timp a concentrației purtătorilor de sarcină minoritari $p_n(t)$. Purtătorii de sarcină minoritari recombină cu purtătorii de sarcină majoritari iar concentrația lor scade exponențial cu timpul, cu rata constantă de timp τ_p, care este tocmai timpul de viață aşa cum este definit mai sus.

Experimentul descris mai sus (Fig.9.18c) sugerează posibilitatea de a determina timpul de viață din studiul fotoconducției. Purtătorii de sarcină în exces, generați uniform în tot volumul probei de impulsul de lumină vor determina simultan o creştere a conductivității electrice. Dacă prin probă este lăsat să treacă un curent constant, atunci se va observa o scădere a tensiunii. Aşa cum se poate remarca din figura 9.18c, relaxarea conductivității se poate observa pe un osciloscop, iar din curbele de relaxare se poate determina timpul de viață al purtătorilor de sarcină minoritari.

B.RECOMBINAREA INDIRECTĂ.

Pentru semiconductorii cu benzi energetice indirecte, de exemplu Ge sau Si, recombinarea directă este forte puțin probabilă deoarece vectorul de undă al electronului situat la marginea

inferioară a benzii de conducție este diferit de vectorul de undă al golului de la marginea superioară a benzii de valență (Fig.5.26 şi Fig.5.23). În acest caz tranzițiile directe se realizează cu o probabilitate foarte mică deoarece la actul tranziției trebuie să participe şi fononii rețelei cristaline pentru a asigura legile de conservare a energiei şi cvasiimpulsului. Prin urmare, în semiconductorii cu benzi energetice

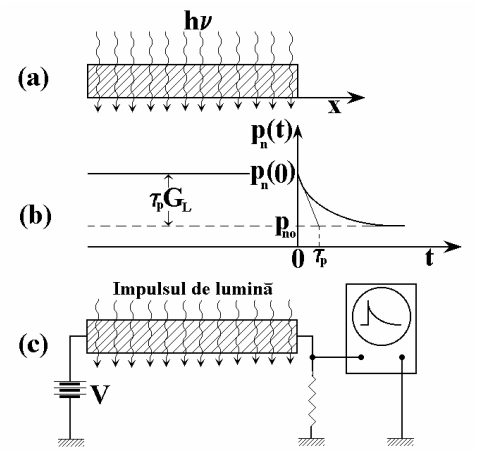


Fig.9.18. Relaxare purtătorilor de sarcină fotogenerați: (a) – o probă dintr-un semiconductor iluminată constant; (b) – relaxarea concentrației purtătorilor de sarcină minoritari (golurile); (c) – reprezentarea schematică a experimentului pentru măsurarea timpului de viață.

indirecte vor predomina procesele de recombinare indirecte prin intermediul stărilor localizate în interiorul benzii energetice interzise*). Aceste stări acționează ca nişte trepte între banda de conducție şi banda de valență. Cum probabilitatea tranzițiilor depinde esențial de diferența energetică dintre

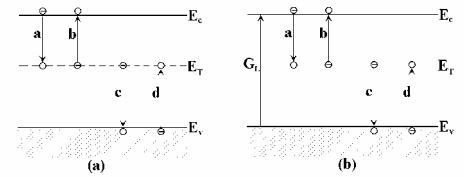


Fig.9.19. procese de generare-recombinare la echilibru termic (a) şi în prezența iluminării (b).

aceste nivele şi banda de conducție sau banda de valență rezultă că aceste stări intermediare vor determina o intensificare a proceselor de recombinare.

În figura 9.19a sunt ilustrate cele patru procese fundamentale de generare-recombinare care pot avea într-un semiconductor cu benzi energetice indirecte în prezența unui centru adânc de

*) W. Shockley, W.T. Read, „Statistics of Recombination of Holes and Electrons", Phys.Rev.,87,835(1952).

recombinare. Dat fiind faptul că un astfel de centru are o comportare simetrică în raport cu actul de recombinare sau generare el ar trebui să se numească centru de generare-recombinare, dar pentru simplitate ei sunt numiți numai centri de recombinare. În continuare vom analiza cele patru procese de generare- recombinare, ilustrate în figura 9.19a la echilibru termodinamic.

a). Procesele de tip a reprezintă tranziții ale electronilor din banda de conducție pe centrii de captură neutri. Aceste tranziții pot fi simbolizate prin reacția,

$$N_T^0 + e \rightarrow N_T^- , \tag{9.5.15}$$

şi sunt caracterizate prin secțiunea de captură σ_n şi viteza de captură (sau coeficientul de captură) $c_n = \sigma_n^0 < v_n >$, unde $< v_n >$ este viteza medie termică a electronilor. Viteza de captură a electronilor este proporțională cu concentrația electronilor din banda de conducție n şi cu concentrația centrilor neutri $N_T^0 = N_T(1-f_T)$, unde $N_T = N_T^- + N_T^0$, iar f_T este funcția de distribuție Fermi-Dirac şi deci putem scrie,

$$R_a = nc_nN_T^0 = n\sigma_n < v_n > N_T(1-f_T) , \tag{9.5.16}$$

unde f_T este dat de,

$$f_T = \left[1+\exp\left(\frac{E_T - F}{k_0 T} \right) \right]^{-1} . \tag{9.5.17}$$

În continuare vom presupune că centrul de captură este de tip acceptor şi că se poate găsi numai în una din stările N_T^0 sau N_T^-. În aceste condiții se pot scrie relațiile,

$$N_T^0 = N_T(1-f_T); \quad N_T^- = N_Tf_T; \quad N_T^0 + N_T^- = N_T , \tag{9.5.18}$$

unde N_T este concentrația totală a centrilor de captură.

b). Procesele de tip b din figura 9.19a reprezintă excitarea electronilor de pe centrii de captură în banda de conducție şi pot fi simbolizate prin reacția,

$$N_T^- \rightarrow N_T^0 + e , \tag{9.5.19}$$

iar rata de emisie trebuie să fie proporțională cu concentrația centrilor ocupați cu electroni, adică,

$$G_b = e_nN_T^- = e_nN_Tf_T , \tag{9.5.20}$$

unde e_n reprezintă probabilitatea de emisie a electronilor de pe centrii de captură. Din (9.5.16) şi (9.5.20) rezultă că variația concentrației electronilor în banda de conducție se poate scrie sub forma,

$$\frac{dn}{dt} = G_b - R_a = e_n N_T f_T - c_n n N_T (1 - f_T) . \qquad (9.5.21)$$

c). Procesele de tip c reprezintă captura electronilor pe stările libere din banda de valență care pot fi simbolizate prin reacția,

$$N_T^- + h \rightarrow N_T^0 , \qquad (9.5.22)$$

şi sunt caracterizate prin secțiunea de captură σ_p şi coeficientul de captură c_p . Intensitatea acestor procese trebuie să fie proporțională cu concentrația centrilor ocupați cu electroni N_T^- şi concentrația golurilor din banda de valență, adică,

$$R_c = c_p p N_T^- = \sigma_p < v_p > p N_T f_T . \qquad (9.5.23)$$

Coeficientul de proporționalitate $c_p = \sigma_p < v_p >$ reprezintă tocmai viteza de captură, iar $< v_p >$ este viteza medie termică a golurilor.

d). Cel de al patrulea proces din figura 9.19a reprezintă emisia electronilor din banda de valența pe centrul de captură şi se poate reprezenta prin reacția,

$$N_T^0 \rightarrow N_T^- + h . \qquad (9.5.24)$$

Aceste procese sunt caracterizate prin probabilitatea de emisie e_p , iar intensitatea lor este proporțională cu concentrația centrilor liberi, adică,

$$G_d = e_p N_T^0 = e_p N_T (1 - f_T) . \qquad (9.5.25)$$

Aşa cum rezultă din (9.5.23) şi (9.5.25), variația în timp a concentrației golurilor din banda de valență va fi dată de,

$$\frac{dp}{dt} = G_d - R_c = e_p N_T (1 - f_T) - c_p p N_T f_T . \qquad (9.5.26)$$

Raportul dintre ratele de emisie şi de captură se poate găsi dacă se utilizează condițiile de regim staționar $dn/dt = 0$ şi $dp/dt = 0$. Astfel, din (9.5.21) rezultă,

$$\begin{aligned} \frac{e_n}{c_n} = n_0 \left(1 - \frac{1}{f_T} \right) = N_c \exp\left(- \frac{E_c - F}{k_0 T} \right) \cdot \exp\left(\frac{E_T - F}{k_0 T} \right) = \\ = N_c \exp\left(- \frac{E_c - E_T}{k_0 T} \right) = n_i \exp\left(\frac{E_T - F_i}{k_0 T} \right) \equiv n_1 , \end{aligned} \qquad (9.5.27)$$

unde n_i este concentrația intrinsecă, iar $F_i = (E_c + E_v)/2$ este nivelul Fermi intrinsec. Aşa cum se poate observa din (9.5.27) n_1 reprezintă concentrația electronilor din bana de valență când nivelul Fermi F coincide cu nivelul energetic E_T al centrilor de captură. În mod similar din (9.5.26) pentru goluri se obține,

$$\frac{e_p}{c_p} = n_i \exp\left(\frac{F_i - E_T}{k_0 T}\right) \equiv p_1 . \tag{9.5.28}$$

Dacă se introduc relațiile (9.5.27) şi (9.5.28) în (9.5.21) şi respectiv (9.5.26), atunci rezultă,

$$\frac{dn}{dt} = -c_n(nN_T^0 - n_1 N_T^-); \quad \frac{dp}{dt} = -c_p(pN_T^- - p_1 N_T^0) . \tag{9.5.29}$$

Variația în timp a concentrației electronilor pe centrii de captură, se poate exprima sub forma,

$$\frac{dN_T^-}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dp}{dt} = c_n\left(nN_T^0 - n_1 N_N^-\right) - c_p\left(pN_T^- - p_1 N_T^0\right). \tag{9.5.30}$$

Aşa cum rezultă din (9.5.29), timpul de viață minim al electronilor, cauzat de un anumit tip de centri de recombinare, se realizează atunci când toți centrii sunt neutri, adică,

$$\tau_{no} = \frac{n}{dn/dt\big|_{N_T^0 \to N_T}} = \frac{1}{c_n N_T} = \frac{1}{\sigma_n < v_n > N_T} . \tag{9.5.31}$$

În mod similar se poate defini timpul de viață minim al golurilor,

$$\tau_{po} = \frac{p}{dn/dt\big|_{N_T^- \to N_T}} = \frac{1}{c_p N_T} = \frac{1}{\sigma_p < v_p > N_T} . \tag{9.5.32}$$

În figura 9.19b este ilustrat cazul când un semiconductor de tip n este iluminat uniform şi sunt generate perechi electron-gol cu rata G_L. În regim staționar, numărul electronilor care vin în banda de conducție trebuie să fie egal cu numărul electronilor care pleacă, adică,

$$\frac{dn}{dt} = G_L - (R_a - G_b) = 0 . \tag{9.5.33}$$

În mod similar pentru golurile din banda de valență, avem,

$$\frac{dp}{dt} = G_L - (R_c - G_d) = 0. \tag{9.5.34}$$

În condiții de echilibru termodinamic, când $G_L = 0$, rezultă $R_a = G_b$ şi $R_c = G_d$. Pe de altă parte, în regim staționar, $R_a \neq G_b$ şi $R_c \neq G_d$, iar din (9.5.33) şi (9.5.34) rezultă,

$$U = G_L = R_a - G_b = R_c - G_d . \tag{9.5.35}$$

Dacă ținem cont de (9.5.21) şi (9.5.26) din (9.5.35) rezultă,

$$c_n\left(nN_T^0 - n_1N_N^-\right) = c_p\left(pN_T^- - p_1N_T^0\right),$$

şi având în vedere că, $N_T = N_T^0 + N_T^-$, atunci obținem,

$$\frac{N_T^-}{N_T} = \frac{c_n n + c_p p_1}{c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1)}; \quad \frac{N_T^0}{N_T} = \frac{c_n n_n + c_p p}{c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1)} . \tag{9.5.36}$$

Dacă introducem N_T^- şi N_T^0 din (9.5.36) în (9.5.29), atunci rezultă,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = G_b - R_a = -U = -\frac{N_T c_n c_p (np - n_i^2)}{c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1)} = -\frac{np - n_i^2}{\tau_{po}(n+n_1) + \tau_{no}(p+p_1)} , \tag{9.5.37}$$

În ipoteza că $< v_n > = < v_p > = < v >$ şi ținând cont de (9.5.27) şi (9.5.28) relația de mai sus se poate scrie sub forma,

$$U = R_a - G_b = \frac{\sigma_n \sigma_p < v > N_T (np - n_i^2)}{\sigma_p\{p + n_i e^{(F_i - E_T)/k_0 T}\} + \sigma_n\{n + n_i e^{(E_T - F_i)/k_0 T}\}} . \tag{9.5.38}$$

Pentru a înțelege mai bine aspectele esențiale ale relației de mai sus să analizăm mai întâi cazul particular al injecției slabe într-un semiconductor de tip n în care $n_n >> p_n$. Mai departe, dacă presupunem că centrii de captură au nivelul energetic în vecinătatea mijlocului benzii interzise, atunci $n_n >> n_i e^{(E_T - F_i)/k_0 T}$. Prin urmare, rata netă de recombinare U se poate aproxima prin relația,

$$U \cong < v > \sigma_p N_T (p_n - p_{no}) = \frac{p_n - p_{no}}{\dfrac{1}{< v > \sigma_p N_T}} = \frac{p_n - p_{no}}{\tau_{po}} , \tag{9.5.39}$$

unde $\tau_{po} = 1/ < v > \sigma_p N_p$ are aceeaşi formă ca şi (9.5.32) şi reprezintă timpul de viață al golurilor într-un semiconductor cu conducție electronică. O expresie similară se poate obține şi pentru timpul

de viață al electronilor într-un semiconductor cu conducție de goluri. Astfel, putem observa că la nivel slab de injecție, timpul de viață este independent de concentrația purtătorilor de sarcină majoritari. Acest fapt se explică prin aceea ca într-un semiconductor de tip n concentrația electronilor este mare şi în momentul când un gol este capturat pe un centru va veni imediat un electron care va ocupa acelaşi centru pentru a completa procesul de recombinare. Ca exemplu să considerăm Si de tip n cu concentrația electronilor liberi $n_{no} = 10^{16}\,cm^{-3}$, care conține Au cu concentrația $N_T = 5\cdot 10^{15}\,cm^{-3}$. În acest caz rezistivitatea Si la $300K$ este $\rho = 1\Omega\cdot cm$, iar toți atomii de Au se află în starea de sarcină Au^- şi au poziția energetică la $E_T = E_c - 0{,}54eV$. Secțiunile de captură pentru procesele $Au^- + h \to Au^0$ şi $Au^0 + e \to Au^-$ sunt $\sigma_p^- = 10^{-15}\,cm^2$ şi $\sigma_n^0 = 5\cdot 10^{-16}\,cm^2$. Folosind aceste date, obținem,

$$\begin{aligned} \tau_{po} &= \left(\sigma_p^- < v_p > N_T\right)^{-1} = \left(10^{-15}\cdot 10^7 \cdot 5\cdot 10^{15}\right)^{-1} = 2\cdot 10^{-8}\,s, \\ \tau_{no} &= \left(\sigma_n^- < v_n > N_T\right)^{-1} = \left(5\cdot 10^{-15}\cdot 10^7 \cdot 5\cdot 10^{15}\right)^{-1} = 4\cdot 10^{-8}\,s. \end{aligned} \tag{9.5.40}$$

Cum în cazul Si $n_1 \approx p_1 \approx 2\cdot 10^{10}\,cm^{-3} << n_{no} = 16^{16}\,cm^{-3}$ rezultă că timpul de viață al purtătorilor de sarcină minoritari,

$$\tau_p = \frac{\tau_{po}(n_{no} + n_1) + \tau_{no} p_1}{n_{no}} \approx \tau_{po} = 2\cdot 10^{-8}\,s. \tag{9.5.41}$$

De aici rezultă că atomii de Au în Si micşorează foarte mult timpul de viață al purtătorilor de sarcină minoritari.

Noi putem simplifica foarte mult expresia generală (9.5.37), care exprimă dependența ratei nete de recombinare U în funcție de E_T, dacă presupunem că secțiunile de captură sunt egale, adică $\sigma_n = \sigma_p = \sigma_0$. Astfel, pentru un semiconductor de tip n, putem scrie,

$$U = < v > \sigma_0 N_T \frac{(p_n n_n - n_i^2)}{p_n + n_n + 2n_i \cos\left(\dfrac{E_T - F_i}{k_0 T}\right)} = \frac{p_n - p_{no}}{\tau_r}\ , \tag{9.5.42}$$

unde timpul de viață τ_r, pentru procesele de recombinare, este dat de,

$$\tau_r = \frac{1 + \left(\dfrac{2n_i}{n_{no} + p_{no}}\right)\cosh\left(\dfrac{E_T - F_i}{k_0 T}\right)}{< v > \sigma_0 N_T}. \tag{9.5.43}$$

În figura 9.20, prin linie plină, este prezentată dependența timpului de viată, raportat la valoarea

minimă, pentru procesele de recombinare, în funcție de $(E_T - F_i)/k_0T$ şi în cazul Si cu conducție electronică, când concentrația purtătorilor e sarcină majoritari $n_{no} = 10^{16} cm^{-3}$. Se poate remarca uşor că timpul de viată în procesele de recombinare, τ_r, rămâne practic constant ($\cong 1/ < v > \sigma N_T$) când energia centrului de captură E_T variază în limitele a $\pm 5k_0T$ în vecinătatea mijlocului benzii energetice interzise.

Până acum noi am analizat numai injecția purtătorilor de sarcină în exces, când se realizează situația $np > n_i^2$, iar revenirea la condițiile de echilibru $(np = n_i^2)$ se realizează prin

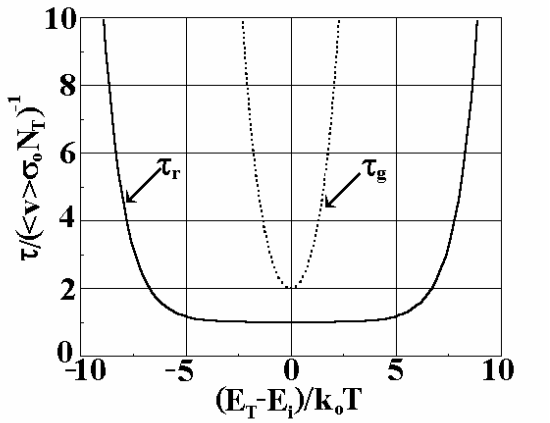


Fig.9.20. Timpul de viață al purtătorilor de sarcină în procesele de recombinare şi respectiv, de generare.

procesele de recombinare. Dacă produsul pn este mai mic decât n_i^2 atunci are loc un fenomen invers procesului de generare, care se numeşte ***extracția purtătorilor de sarcină*** din semiconductori. În această situație, revenirea sistemului la echilibru constă în generarea purtătorilor de sarcină prin intermediul centrilor de generare-recombinare. Rata de generare se poate obține din (9.5.42), unde se consideră, $p_n < n_i$ şi $n_n < n_i$. Astfel se obține,

$$G = -U \equiv \frac{< v > \sigma N_T n_i}{2\cosh\left(\frac{E_T - F_i}{k_0 T}\right)} = \frac{n_i}{\tau_g}, \qquad (9.5.44)$$

unde timpul de viată în procesele de generare este dat de,

$$\tau_g = \frac{2\cos\left(\frac{E_T - F_i}{k_o T}\right)}{< v > \sigma N_T} . \qquad (9.5.45)$$

În figura 9.20, prin linie punctată este ilustrată dependența timpului de viață normat, $\tau_g /(< v > \sigma N_T)^{-1}$, în funcție de $(E_T - F_i)/k_0 T$. De aici se poate observa că timpul de viață de generare depinde foarte puternic de poziția nivelului energetic de captură E_T şi că τ_g prezintă un minim pentru $E_T = F_i$.

Timpii de viață τ_r şi τ_g exprimați prin relațiile (9.5.43) şi respectiv, (9.5.45) sunt invers proporționali cu concentrația centrilor de captură N_T. Pentru dispozitivele a căror funcționare necesită un timp de viață mare este necesar ca N_T să fie minim. Pe de altă parte, în cazul dispozitivelor cu viteză de comutare mare timpul de viață trebuie să fie cât mai mic posibil, iar în acest caz semiconductorul este puternic dopat cu centri de recombinare cât mai eficienți.

C.RECOMBINAREA LA SUPRAFAȚĂ.

Până acum noi am considerat numai recombinarea prin intermediul centrilor de captură distribuiți uniform în volumul semiconductorului. În continuare vom analiza procesele de recombinare când centrii de captură se află la suprafața semiconductorului sau sunt distribuiți uniform într-un strat de grosime x_1 din regiunea suprafeței, aşa cum se arată în figura 9.21. În acest caz este de aşteptat ca viteza de recombinare U sa fie mărită în regiunea suprafeței şi ca urmare densitatea purtătorilor de sarcină în exces la suprafața să fie mai mică. Pentru a nivela diferența de concentrație a purtătorilor de sarcină în exces din acest strat di regiunea suprafeței şi din restul volumului e semiconductor, purtătorii de sarcină vor difuza dinspre volumul semiconductorului spre suprafață. Fluxurile de purtători de sarcină care curg din volum spre stratul de suprafață cu viteză de recombinare mărită vor furniza toți purtătorii care recombină în această regiune. Numărul purtătorilor de sarcină care recombină în stratul da la suprafață, pe unitatea de arie şi în unitatea de timp, în cazul unui semiconductor cu conducție electronică, aşa cum rezultă din relația (9.5.39), este dat de expresia,

$$U_s = \sigma_p < v_p > N_T^* x_1 [p_n(0) - p_{no}], \qquad (9.5.46)$$

unde $p_n(0)$ reprezintă concentrația purtătorilor de sarcină la suprafață, iar N_T^* este concentrația centrilor de captură din stratul de suprafață. Cum fluxul de purtători de sarcină minoritari în exces care difuzează spre suprafață trebuie să fie egal cu U_s rezultă că putem scrie,

$$D_p \left.\frac{\partial p_n}{\partial x}\right|_{x=0} = \sigma_p < v_p > N_T^* [p_n(0) - p_{no}], \qquad (9.5.47)$$

unde D_p este coeficientul de difuziune al golurilor. Relația (9.5.47) se mai poate scrie sub forma,

$$D_p \left.\frac{\partial p_n}{\partial x}\right|_{x=0} = s_p\left[p_n(0) - p_{no}\right], \tag{9.5.48}$$

unde,

$$s_p = \sigma_p < v_p > N_T^S, \tag{9.5.49}$$

în care $N_T^S = N_T^* x_1$ reprezintă numărul total de centri de recombinare din stratul de la suprafață, raportat la unitatea de arie. Mărimea s_p poartă denumirea de ***viteză de recombinare*** a golurilor la suprafața şi, aşa cum se poate observa din (9.5.49), se măsoară în m/s. Prin urmare, recombinarea la suprafață poate fi considerată ca un caz particular al recombinării de volum când concentrația centrilor de captură este mare într-un strat forte subțire din regiunea suprafeței.

În cazul suprafețelor reale, în descrierea procesului de recombinare la suprafață poate să apară o complicație suplimentară. De exemplu, dacă pe suprafața semiconductorului de tip n se află ioni negativi, atunci distribuția purtătorilor de sarcină la echilibru din semiconductor este perturbată de aceşti ioni. Electronii vor fi împinşi de lângă suprafață spre interior, iar golurile vor fi atrase spre suprafață. Prin urmare, într-o regiune de grosime x_d de lângă suprafață, nu se mai realizează condiția de neutralitate a sarcinii spațiale. Această regiune se numeşte ***regiune de sarcină spațială de la suprafață***.

Dacă acum se ilumineză semiconductorul şi în interiorul său sunt generate uniform perechi electron-gol şi, la fel ca în cazul anterior, purtătorii de sarcină se vor deplasa spre suprafața pentru a recombina. Totuşi, din cauza regiunii de sarcină spațială, stabilirea balanței dintre fluxul de purtători de sarcină minoritari care difuzează spre suprafață şi viteza de recombinare la suprafață, necesită precauții suplimentare.

Prin analogie cu (9.5.38), numărul total de purtători de sarcină care recombină la suprafață în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafață este dat de expresia,

$$U_S = \frac{\sigma_n \sigma_p < v > N_T^S\left[n_s p_s - n_i^2\right]}{\sigma_n\left[n_s + n_i e^{(E_T - F_i)/k_0 T}\right] + \sigma_p\left[p_s + n_i e^{(F_i - E_T)/k_0 T}\right]}, \tag{9.5.50}$$

unde n_s şi p_s reprezintă concentrațiile de electroni şi goluri la suprafață. Dacă, pentru simplitate, vom presupune că centrii de captură sunt localizați la $E_T = F_i$ (de fapt, astfel de centri sunt foarte eficienți şi determină un timp de viață minim) şi că secțiunile de captură sunt egale, adică $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$, atunci relația de mai sus se poate scrie sub forma,

$$U_S = \sigma < v > N_T^S \frac{n_s p_s - n_i^2}{n_s + p_s + 2n_i} = s_0 \frac{n_s p_s - n_i^2}{n_s + p_s + 2n_i}, \tag{9.5.51}$$

unde $s_0 = \sigma < v > N_T^S$ reprezintă viteza e recombinare la suprafață în cazul când în regiunea suprafeței nu există un strat de sarcină spațială, conform relației (9.5.48).

Fluxul de purtători de sarcină minoritari care ajung la suprafață trebuie să fie egal cu U_S. Dacă viteza de recombinare în regiunea de sarcină spațială din regiunea suprafeței nu este prea mare atunci putem scrie,

$$D_p \left.\frac{\partial p_n}{\partial x}\right|_{x=x_d} = s_0 \frac{n_s p_s - n_i^2}{n_s + p_s + 2n_i}. \tag{9.5.52}$$

Relația (9.5.51) reprezintă de fapt o condiție la limită pentru problema de difuzie, care descrie distribuția purtătorilor de sarcină minoritari din volumul semiconductorului. O astfel de condiție la limită este utilă numai dacă este exprimată în funcție de concentrația şi gradientul concentrației purtătorilor de sarcină minoritari, chiar pentru limita respectivă (în cazul de fața pentru planul $x = x_d$). Prin urmare ar trebui să exprimăm membrul drept al relației (9.5.51) în funcție de concentrațiile de la marginea regiunii de sarcină spațială şi nu de la suprafață. Acest lucru se poate realiza în ipoteza că produsul dintre concentrațiile de electroni şi goluri este constant (această constantă este desigur diferită de n_i^2) în toată regiunea de sarcină spațială de la suprafață, chiar dacă nu sunt îndeplinite condițiile de echilibru termodinamic. O astfel de ipoteză este larg utilizată în tratarea regiunilor de sarcină spațială, iar în cazul de fața conduce la,

$$p_s n_s = p_n(x_d) n_n(x_d) = p_n(x_d) N_D, \tag{9.5.53}$$

unde N_D este concentrația donorilor din semiconductor şi dacă observăm că $p_{no} N_D = n_i^2$, atunci relația (9.5.52) se poate scrie sub forma,

$$D_p \left.\frac{\partial p_n}{\partial x}\right|_{x=x_d} = s_0 \frac{N_D}{n_s + p_s + 2n_i}\left[p_n(x_d) - p_{no}\right], \tag{9.5.54}$$

sau,

$$D_p \left.\frac{\partial p_n}{\partial x}\right|_{x=x_d} = s\left[p_n(x_d) - p_{no}\right], \tag{9.5.55}$$

unde,

$$s = s_0 \frac{N_D}{n_s + p_s + 2n_i}, \tag{9.5.56}$$

este viteza de recombinare la suprafață. De aici rezultă că viteza de recombinare la suprafață capătă o formă mult mai complicată în cazul în cazul în care există o regiune de sarcină spațială în apropierea suprafeței semiconductorului şi că acum depinde nu numai de concentrația centrilor de

recombinare la suprafața, ci şi de concentrația de donori şi e mărimea sarcinii de la suprafață, care în ultimă instanță îi determină pe n_s şi p_s şi ca urmare şi viteza e recombinare la suprafață.

Viteza de recombinare la suprafață are valoare maximă când suma ($n_s + p_s$) este minimă. Această situație se realizează când $n_s = p_s = n_i$ şi deci vom avea,

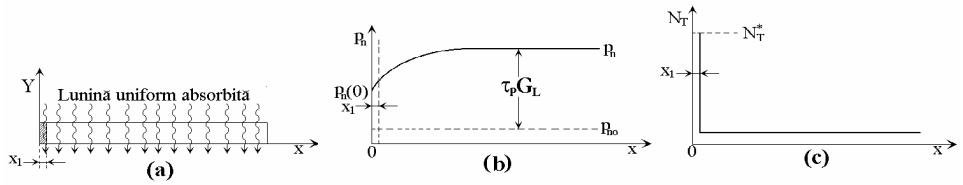


Fig.9.21. Reprezentarea schematică a proceselor de recombinare la suprafață: (a) reprezentarea secțiunii în planul XOY într-o probă de semiconductor cu stratul de grosime x_1 puternic dopat cu centrii de recombinare şi în care lumina generează uniform a purtători de sarcină de neechilibru; (b) dependența concentrației golurilor de la suprafață spre interiorul probei; (c) dependența concentrației centrilor de captură de la suprafață spre interiorul probei.

$$s_{max} = s_0 \frac{N_D}{4n_i}. \tag{9.5.57}$$

În continuare să vedem cum este influențată concentrația purtătorilor de sarcină de neechilibru în regiunea suprafeței în funcție de mărimea vitezei de recombinare la suprafață chiar în absența startului de sarcină spațială. Pentru aceasta să considerăm o probă dintr-un semiconductor cu conducție electronică, care este iluminat uniform ca în figura 9.21a. In plus vom presupune că viteza de recombinare este mărită numai pe una din fețele semiconductorului şi anume în planul x=0. La nivele slabe de injecție, transportul purtătorilor de sarcină minoritari este asigurat numai prin mecanismul difuziei şi fluxul acestora va fi dat de expresia,

$$I_p = -D_p \frac{dp_n}{dx}. \tag{9.5.58}$$

În ipoteza că în volum are loc o generare uniformă cu viteza G_L iar viteza de recombinare este,

$$U = \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p}, \tag{9.5.59}$$

rezultă că variația în timp a concentrației purtătorilor de sarcină minoritari este dată de relația,

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = -\frac{\partial I_p}{\partial x} + G_L - \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p} = D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} + G_L - \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p}. \tag{9.5.60}$$

De aici rezultă că în regim staționar, când $(\partial p_n / \partial t) = 0$, distribuția spațială a purtătorilor de sarcină va fi descrisă de ecuația,

$$D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} + G_L - \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p} = 0, \tag{9.5.61}$$

care are soluția generală,

$$p_n(x) = p_{no} + A\exp(x/L_p) + B\exp(-x/L_p), \tag{9.5.62}$$

unde A şi B sunt nişte constante, iar $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ este ***lungimea de difuzie*** a golurilor. Mai departe, dacă utilizăm condițiile la limită,

$$p_n(\infty) = p_L = p_{no} + \tau_p G_L; \quad D_p \left.\frac{\partial p_n}{\partial x}\right|_{x=x_d} = s_p[p_n(x_d) - p_{no}], \tag{9.5.63}$$

se obține,

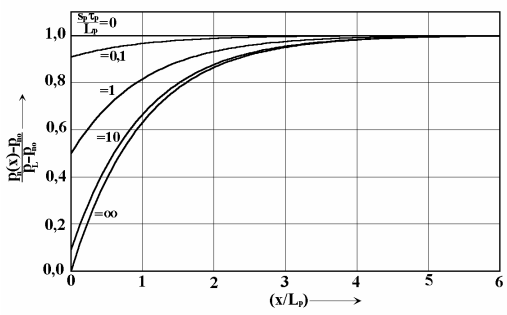


Fig.9.22. Dependenta staționară a concentrației purtătorilor de sarcină minoritari în exces pentru diferite valori relative ale vitezei de recombinare la suprafață.

$$A = 0 \;\text{ şi }\; B = -\frac{s_p \tau_p G_p}{s_p + (L_p/\tau_p)} = -(p_L - p_{no})\frac{(s_p\tau_p/L_p)}{1+(s_p\tau_p/L_p)}. \tag{9.5.64}$$

Prima condiție la limită din (9.5.63) arată că în volumul semiconductorului, departe de suprafață unde procesele de recombinare sunt intense, concentrația purtătorilor de sarcină minoritari este egală cu suma dintre concentrația de echilibru p_{no} şi concentrația staționară, generată de radiația incidentă $\tau_p G_L$ şi este constantă. A doua condiție arată că purtătorii minoritari care ajung la suprafață se pierd

prin recombinare la suprafață. Dacă introducem (9.5.64) în (9.5.62), atunci distribuția purtătorilor de sarcină minoritari de la suprafață spre interiorul probei va fi dată de relația,

$$p_n(x) = p_L - (p_L - p_{no})\frac{s_p\tau_p / L_p}{1 + s_p\tau_p / L_p}\exp\left(-\frac{x}{L_p}\right). \qquad (9.5.65)$$

Această soluție este prezentată în figura 9.22 pentru diferite valori relative ale vitezei s_p de recombinare la suprafață. Se poate observa că în situația limită când $s_p \to 0$, concentrația purtătorilor de sarcină minoritari $p_n(x) = p_L = p_{no} + \tau_p G_L = \text{const.}$, iar în celălalt caz limită, când $s_p \to \infty$, concentrația de purtători minoritari la suprafață atinge valoarea sa de echilibru, adică $p_n(0) = p_{no}$. Pentru acest caz, distribuția de purtători de sarcină minoritari este dată de relația,

$$p_n(x) = p_L - (p_L - p_{no})\exp(-x / L_P). \qquad (9.5.66)$$

Noțiunea de viteză de recombinare la suprafața a fost introdusă de Shockley ca fiind o mărime care leagă fluxul purtătorilor de sarcină minoritari în exces care curge spre suprafața de concentrația purtătorilor de sarcină minoritari în exces la suprafața semiconductorului. În general dacă notăm cu $\vec{j}_n$ şi $\vec{j}_p$, densitatea curentului de electroni şi respectiv, de goluri, atunci pentru un semiconductor de tip p condiția la limită pentru suprafață se scrie sub forma,

$$\vec{j}_n\Big|_{\vec{r}=\vec{r}_s} = (-e)\vec{s}_n\left[n_p(\vec{r}) - n_{po}\right]_{\vec{r}=\vec{r}_s}, \qquad (9.5.67)$$

iar pentru un semiconductor cu conducție electronică avem,

$$\vec{j}_p\Big|_{r=r_s} = (+)\vec{s}_p\left[p_n(\vec{r}) - p_{no}\right]_{\vec{r}=\vec{r}_s}, \qquad (9.5.68)$$

unde $\vec{r} = \vec{r}_s$ este planul suprafeței.

D.ECUAȚIILE DE CONTINUITATE.

Până în prezent noi am analizat o serie de fenomene individuale ca de exemplu driftul purtătorilor de sarcină într-un câmp electric, difuzia purtătorilor de sarcină cauzată de gradientul concentrației sau generarea şi recombinarea purtătorilor de sarcină prin intermediul centrilor de captură. În continuare vom reuni toate aceste efecte care pot avea loc într-un material semiconductor.

Să analizăm un semiconductor în care sub acțiunea unor factori externi sunt creați purtători de sarcină de neechilibru. În acest caz concentrațiile electronilor şi golurilor de neechilibru vor depinde atât de coordonatele spațiale cât şi de timp, adică $n = n(\vec{r}, t)$ şi $p = p(\vec{r}, t)$ iar viteza lor de variație în timp se poate exprima cu ajutorul ecuațiilor de continuitate. Pentru simplitate noi vom deduce ecuațiile de continuitate în cazul unidimensional (Fig.9.23) şi vom extinde rezultatele la cazul

tridimensional. În acest scop să considerăm un start subțire de semiconductor cu grosimea dx în direcția axei x şi cu suprafața de dS, aşa cum se arată în figura 9.23. Dacă în momentul t concentrația electronilor este $n(x,t)$, atunci numărul electronilor din volumul ales va fi $n(x,t)dxdS$, iar în momentul $t+dt$ va fi $n(x,t+dt)dxdS$. Prin urmare variația numărului de electroni din

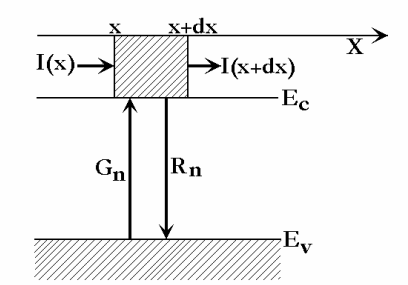


Fig.9.23. Reprezentarea schematică a principalelor procese fizice (driftul, difuzia, generarea şi recombinarea) care determină variația în timp a concentrației electronilor în volumul elementar.

volumul $dxdS$ în intervalul de timp dt va fi,

$$n(x,t+dt)dxdS - n(x,t)dxdS = \frac{\partial n}{\partial t}dxdSdt . \qquad (9.5.69)$$

Această variație a numărului de electroni poate avea loc datorită atât proceselor de generare şi recombinare cât şi datorită difuziei şi driftului purtătorilor de sarcină. Prin procese de generare noi înțelegem toate mecanismele prin intermediul cărora electronii din banda de valență sau de pe nivelele locale trec în banda de conducție unde devin purtători de sarcină liberi de neechilibru. Dacă notăm cu G_n rata de generare a electronilor, atunci variația în intervalul de timp dt a numărului de electroni din volumul elementar considerat, datorită proceselor de generare va fi dată de,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)\Bigg|_G dxdSdt = G_n dxdSdt . \qquad (9.5.70)$$

În volumul considerat poate avea loc o variație în timp a concentrației electronilor şi datorită proceselor de recombinare. Dacă notăm cu R_n rata netă a recombinării, atunci pentru numărul electronilor care recombină în intervalul de timp putem scrie,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)\Bigg|_R dxdSdt = R_n dxdSdt . \qquad (9.5.71)$$

Numărul electronilor din volumul dxdS poate varia în timp şi datorită proceselor de difuziune şi drift. În acest scop să presupunem că $I_n(x,t)$ reprezintă numărul electronilor care intră în intervalul de timp dt prin suprafața dS a volumului considerat în punctul x, iar prin $I_n(x+dx,dt)$ să notăm numărul electronilor care ies prin suprafața dS din punctul x+dx în acelaşi interval de timp. Prin urmare variația în intervalul de timp dt a numărului de electroni din volumul dxdS va fi dat de,

$$I_n(x,t)dSdt - I_n(x+dx,t)dSdt = -\frac{\partial I_n}{\partial x}dSdxdt. \tag{9.5.72}$$

Prin urmare, dacă ținem cont de relațiile (9.5.69)-(9.5.72) variația totală în timp a numărului de electroni din volumul elementar dxdS se poate exprima prin relația,

$$\frac{\partial n}{\partial t}dxdSdt = G_n dxdSdt - \frac{\partial I_n}{\partial x}dxdSdt - R_n dxdSdt, \tag{9.5.73}$$

sau, dacă pentru rata netă a recombinării considerăm,

$$R_n = \frac{n-n_0}{\tau_n}, \tag{9.5.74}$$

atunci putem scrie,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - \frac{n-n_0}{\tau_n} - \frac{\partial I_n}{\partial x}. \tag{9.5.75}$$

Ecuația (9.5.75) poartă denumirea de ***ecuația de continuitate*** pentru electroni. Absolut la fel se poate deduce o ecuație de continuitate pentru goluri,

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{p-p_0}{\tau_p} - \frac{\partial I_p}{\partial x}. \tag{9.5.76}$$

Fluxurile de electroni I_n şi de goluri I_p pot fi exprimate prin densitățile de curent dacă se ține cont de semnul purtătorilor de sarcină,

$$j_n = -eI_n \quad \text{şi} \quad j_p = eI_p. \tag{9.5.77}$$

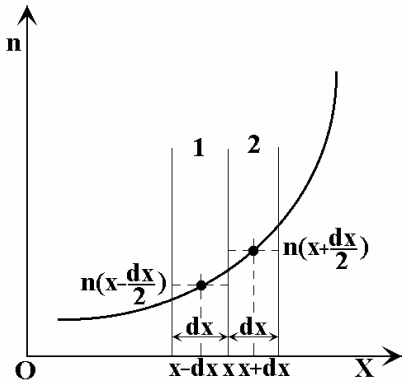
În cazul tridimensional, ecuațiile de continuitate (9.5.75) şi (9.5.76) se pot scrie sub forma,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n + \frac{1}{e}\operatorname{div}\vec{j}_n - \frac{n-n_0}{\tau_n} \quad \text{şi} \quad \frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{1}{e}\operatorname{div}\vec{j}_p - \frac{p-p_0}{\tau_p}, \tag{9.5.78}$$

unde,

$$\mathrm{div}\vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} .$$

In condiții staționare, când concentrațiile electronilor şi golurilor nu se modifică în timp, adică



Fug.9.24. Variația concentrației purtătorilor de sarcină pe direcția axei OX şi calcularea gradientului concentrației purtătorilor de sarcină.

$\partial n/\partial t = \partial p/\partial t = 0$, ecuațiile de continuitate (9.5.78) se pot scrie sub forma,

$$-\frac{1}{e}\mathrm{div}\vec{j}_n = G_n - \frac{n-n_0}{\tau_n} \quad \text{şi} \quad \frac{1}{e}\mathrm{div}\vec{j}_p = G_p - -\frac{p-p_0}{\tau_p} , \qquad (9.5.79)$$

Aceste ecuații nu reprezintă altceva decât condițiile de conservare a numărului de purtători de sarcină din volumul elementar, adică în condiții staționare numărul purtătorilor de sarcină care ies din volumul elementar sau se pierd prin recombinare trebuie să fie egal cu numărul purtătorilor de sarcină care vin sau sunt generați printr-un mecanism oarecare.

În continuare să analizăm mai în detaliu difuzia şi driftul purtătorilor de sarcină. Să presupunem că avem un semiconductor în care concentrațiile purtătorilor de sarcină $n(\vec{r})$ şi $p(\vec{r})$ variază de la un punct la altul. Din aceste motive va apare fenomenul de difuziune a electronilor şi golurilor din punctele unde concentrațiile lor sunt mari spre punctele unde concentrațiile lor sunt mai mici. Să presupunem că într-un semiconductor concentrația purtătorilor de sarcină electronilor creşte în sensul pozitiv al axei OX, aşa cum se arată în figura 9.24. În planul x trasăm un plan perpendicular pe axa OX şi să analizăm mişcarea purtătorilor de sarcină din straturile cu grosimea dx, situate la stânga şi respectiv, la dreapta acestui plan. Datorită mişcării haotice purtătorii de sarcină din startul 1 se vor deplasa cu aceeaşi probabilitate atât spre dreapta cât şi spre stânga. In acelaşi timp purtătorii

din stratul 2 se vor deplasa cu o probabilitate egală atât spre dreapta cât şi spre stânga. Cum concentraţia electronilor din stratul 2 este mai mare rezultă că şi fluxul lor spre stratul 1 va fi mai mare. Astfel dacă $n(x-dx/2)$ este concentraţia electronilor din stratul 1, iar $n(x+dx/2)$ este concentraţia electronilor din stratul 2, atunci diferenţa de concentraţii din aceste straturi va fi,

$$n\left(x-\frac{dx}{2}\right)-n\left(x+\frac{dx}{2}\right)=-\frac{dn}{dx}dx. \qquad (9.5.80)$$

Conform relaţiei (9.6.80) diferenţa concentraţiilor de electroni este proporţională cu gradientul concentraţiilor şi din aceste motive şi fluxul electronilor I_n, care apare datorită difuziei electronilor spre stânga va fi proporţional cu gradientul concentraţiei electronilor, adică,

$$I_n=-D_n\frac{dn}{dx}, \qquad (9.5.81)$$

unde D_n este ***coeficientul de difuzie*** al electronilor. În mod similar pentru fluxul de difuzia al golurilor se poate scrie,

$$I_p=D_p\frac{dp}{dx}, \qquad (9.5.82)$$

unde D_p este coeficientul de difuziune al golurilor. Aşa cum rezultă din relaţiile (9.5.81) şi (9.5.82) fluxurile de difuziune curg spre zona cu concentraţii mai mici ale purtătorilor de sarcină. Fluxurilor de difuziune ale purtătorilor de sarcină le corespund curenţii de difuziune pentru electroni $j_{n,dif}$ şi respectiv, pentru goluri $j_{p,dif}$, adică,

$$j_{n,dif}=eD_n\frac{dn}{dx} \quad \text{şi} \quad j_{p,dif}=-eD_p\frac{dp}{dx} \qquad (9.5.83)$$

În cazul tridimensional relaţiile (9.5.83) se pot scrie sub forma,

$$\vec{j}_{n,dif}=eD_n\,\mathrm{gradn}(\vec{r})=eD_n\nabla n(\vec{r}) \quad \text{şi} \quad \vec{j}_{p,dif}=-eD_p\,\mathrm{gradp}(\vec{r})=-eD_p\nabla p(\vec{r}) \qquad (9.5.84)$$

Curentul de difuzie, cauzat de gradientul concentraţiei purtătorilor de sarcină, determină o separare a sarcinilor electrice. Această separare va determina la rândul ei apariţia curenţilor de drift pentru electroni şi goluri. În regim staţionar, în vecinătatea oricărui punct din interiorul semiconductorului, curentul de difuziune echilibrează curentul de drift şi din aceste motive, la echilibru termodinamic, curentul total trebuie să fie egal cu zero.

Să presupunem că semiconductorul se află în câmpul electric extern $\vec{E}$. Sub acţiunea acestui câmp apare o mişcare orientată pe direcţia lui a electronilor şi golurilor, dând naştere curenţilor de drift pentru electroni şi goluri,

$$\vec{j}_{n,drift} = en\mu_n\vec{E} \quad şi \quad \vec{j}_{p,drift} = ep\mu_p\vec{E}\,. \tag{9.5.85}$$

Curentul total se compune din curentul de difuzie (9.5.84) şi curentul de drift (9.5.85) şi astfel, pentru curenții de electroni şi respectiv, goluri putem scrie,

$$\vec{j}_n = \vec{j}_{n,drift} + \vec{j}_{n,dif} = en\mu_n\vec{E} + eD_n\nabla n(\vec{r}) \quad şi \quad \vec{j}_p = \vec{j}_{p,drift} + \vec{j}_{p,dif} = ep\mu_p\vec{E} - eD_p\nabla p(\vec{r})\,. \tag{9.5.86}$$

Prin urmare, densitatea de curent din vecinătatea oricărui punct din interiorul unui semiconductor neomogen, se poate scrie sub forma,

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p = e(n\mu_n + p\mu_p) + e(D_n\nabla n - D_p\nabla p)\,. \tag{9.5.87}$$

Subliniem faptul că numai în cazul semiconductorilor curenții de difuziune au valori semnificative. Acest lucru este cauzat de faptul că numai în semiconductori concentrațiile electronilor şi golurilor pot varia între limite foarte largi pentru o valoare constantă a concentrației tuturor sarcinilor. În metale concentrația electronilor este practic constantă.

In continuare să analizăm electronii dintr-un semiconductor cu un gradient al concentrației purtătorilor de sarcină la echilibru termodinamic. O astfel de situație o putem găsi în regiunea din apropierea suprafeței unui semiconductor (Fig.9.11b sau Fig.9.11.d). În aceste condiții, din ecuația (9.5.86) rezultă,

$$\vec{j}_n = \vec{j}_{n,drift} + \vec{j}_{n,dif} = en\mu_n\vec{E} + eD_n\nabla n(\vec{r}) = 0, \tag{9.5.88}$$

de unde, în cazul unidimensional, putem scrie,

$$n\mu_n E = -eD_n\frac{dn}{dx}\,. \tag{9.5.89}$$

Din punctele de unde difuzează electronii rămân sarcini pozitive necompensate şi deci va apare câmpul electric E şi potențialul φ, adică $E = -d\varphi/dx$, iar electronii vor avea energia potențială $V = -e\varphi$. În cazul unui semiconductor nedegenerat concentrația electronilor din vecinătatea oricărui este dată de relația,

$$n = N_c\exp\left(-\frac{E_c - F + V}{k_0T}\right) = n_0\exp\left(\frac{e\varphi}{k_0T}\right), \tag{9.5.90}$$

unde,

$$n_0 = N_c\exp\left(-\frac{E_c - F}{k_0T}\right),$$

este concentrația electronilor la echilibru termodinamic, iar φ este potențialul electrostatic. Dacă

introducem (9.5.90) în (9.5.89), atunci obținem,

$$\mu_n n_0 \frac{d\varphi}{dx}\exp\left(\frac{e\varphi}{k_0T}\right) = -D_n \frac{e}{k_0T} n_0 \frac{d\varphi}{dx}\exp\left(\frac{e\varphi}{k_0T}\right),$$

de unde rezultă,

$$D_n = \mu_n \frac{k_0T}{e}, \tag{9.5.91}$$

şi în mod similar, pentru goluri se obține,

$$D_p = \mu_p \frac{k_0T}{e}. \tag{9.5.92}$$

Relațiile (9.5.91) şi (9.5.92), care leagă mobilitățile purtătorilor de sarcină la echilibru termodinamic de coeficienții de difuziune sunt cunoscute sub denumirea ***relațiile lui Einstein.*** Aşa cum s-a dovedit în practică, relațiile lui Einstein rămân adevărate şi pentru purtătorii de sarcină de neechilibru. Acest lucru se explică prin faptul că purtătorii de sarcină de neechilibru au o energie mai mare decât purtătorii de sarcină e echilibru într-un interval de timp mult mai mic decât timpul de viață. Într-adevăr într-un interval de timp scurt ei cedează energia suplimentară rețelei sau celorlalți purtători de sarcină şi are loc stabilirea echilibrului termic, iar distribuția lor după energie în absența degenerării nu se deosebeşte de cea a purtătorilor de sarcină la echilibru termodinamic. În cazul mai general al semiconductorului degenerat, relația lui Einstein (9.5.91) pentru electroni se poate scrie sub forma,

$$D_n = 2\mu_n \frac{k_0T}{e}.\frac{F_{1/2}\left[(F-E_c)/k_0T\right]}{F_{-1/2}\left[(F-E_c)/k_0T\right]}, \tag{9.5.93}$$

iar pentru goluri va fi,

$$D_p = 2\mu_p \frac{k_0T}{e}.\frac{F_{1/2}\left[(E_v-F)/k_0T\right]}{F_{-1/2}\left[(E_v-F)/k_0T\right]}, \tag{9.5.94}$$

unde funcțiile $F_{1/2}(\xi)$ şi $F_{-1/2}(\eta)$, aşa cum rezultă din formula (6.3.10), sunt integralele Fermi de ordin $1/2$ şi respectiv, $-1/2$.

Aşa cum am văzut mai sus, injecția şi deplasarea sarcinilor electrice poate perturba neutralitatea electrică locală şi in aceste condiții ecuația neutralității electrice (6.5.3) nu mai este valabilă. În aceste condiții la ecuațiile de continuitate (9.5.78) noi trebuie să adăugăm şi ecuația Poisson,

$$\mathrm{div}\varepsilon\varepsilon_0\vec{E}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}), \tag{9.5.95}$$

unde ε este constanta dielectrică a semiconductorului, ε_0 este constanta dielectrică a vidului, iar

$\rho(\vec{r})$ este densitatea de sarcină spațială din vecinătatea punctului $\vec{r}$, care se poate scrie sub forma,

$$\rho(\vec{r}) = e(p - n + N_D^+ - N_A^-), \tag{9.5.96}$$

unde $n = n_0 + \Delta n$ şi $p = p_0 + \Delta p$. În cazul unidimensional şi în aproximația mediului continuu ($\varepsilon = \text{const.}$), din (9.5.95) şi (9.5.96) se poate scrie,

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(p - n + N_D^+ - N_A^-). \tag{9.5.97}$$

Dacă se exprimă intensitatea câmpului electric în funcție de potențialul electric, $\varphi(\vec{r})$, adică $\vec{E} = -\nabla\varphi(\vec{r})$, atunci ecuația Poisson (9.5.95) în aproximația mediului continuu se poate scrie sub forma,

$$\nabla^2\varphi(\vec{r}) = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(p - n + N_D^+ - N_A^-). \tag{9.5.98}$$

Aşa cum se ştie, energia potențială a electronului $V(\vec{r})$ depinde de potențialul $\varphi(\vec{r})$ conform relației $V(\vec{r}) = -e\varphi(\vec{r})$ şi deci, în prezența unui câmp potențial electric, benzile energetice ale semiconductorului se vor deforma conform relației $E(\vec{r}) = E + V(\vec{r})$, adică

$$E_c(\vec{r}) = E_c + V(\vec{r}) \text{ şi } E_v(\vec{r}) = E_v + V(\vec{r}).$$

În aceste condiții toate nivelele energetice din banda interzisă se vor deplasa în raport cu marginea inferioară a benzii de conducție sau cu marginea superioară a benzii de valență. Ținând însă cont de faptul că la echilibru termodinamic nivelul Fermi este acelaşi peste tot, rezultă că în prezența câmpului electric el îşi va modifica poziția în raport cu E_c şi E_v. Astfel, dacă în absența câmpului electric avem,

$$E_c - F \quad \text{şi} \quad F - E_V,$$

atunci, în prezența câmpului vom avea,

$$E_c(\vec{r}) + V(\vec{r}) - F \quad \text{şi} \quad F - [E_v + V(\vec{r})]. \tag{9.5.99}$$

În aceste condiții funcția de distribuție Fermi-Dirac (6.2.1) se scrie sub forma,

$$f = \left[1 + \exp\left(\frac{E + V(\vec{r}) - F}{k_0 T}\right)\right]^{-1}, \tag{9.5.100}$$

iar relația (6.5.4) va avea forma,

$$f_n = \left[1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_T + V(\vec{r}) - F}{k_0 T} \right) \right]^{-1}. \qquad (9.5.101)$$

De exemplu, într-un semiconductor nedegenerat, în prezența câmpului electric, concentrațiile electronilor se pot scrie sub forma,

$$n(\vec{r}) = N_c \exp\left[\frac{E_c(\vec{r}) - F}{k_0 T} \right] = N_c \exp\left[-\frac{E_c - F}{k_0 T} \right] \cdot \exp\left[-\frac{V(\vec{r})}{k_0 T} \right] = n_0 \exp\left[-\frac{V(\vec{r})}{k_0 T} \right], \qquad (9.5.102)$$

şi în mod similar, pentru goluri se obține,

$$p(\vec{r}) = p_0 \exp\left[\frac{V(\vec{r})}{k_0 T} \right]. \qquad (9.5.103)$$

În încheierea acestui paragraf subliniem faptul că, în principiu, ecuațiile de continuitate (9.5.78), împreună cu expresiile pentru densitățile de curent (9.5.86) şi ecuația Poisson sub forma (9.5.95) sau (9.5.98) şi condiții la limită corespunzătoare, formează un sistem complet, cu o soluție unică. Din cauza complexității algebrice acest set de ecuații nu se poate rezolva în general, dar în anumite condiții se pot face ipoteze simplificatoare şi se pot obține soluții analitice.

9.6. FENOMENE FIZCE ÎN CÂMPURI ELECTRICE INTENSE.

Aşa cum se ştie, la câmpuri electrice slabe, viteza de drift a purtătorilor de sarcină este proporțională cu intensitatea câmpului electric aplicat. În aceste condiții putem considera că intervalul de timp τ dintre două ciocniri consecutive este constant. Această ipoteză este rezonabilă atâta timp cât viteza de drift este mai mică decât viteza medie termică, care este de ordinul a $10^7 m/s$ pentru Si la temperatura camerei. Pe măsură ce viteza de drift se apropie de viteza medie termică, dependența acesteia de câmpul electric devine subliniară, aşa cum se arată în figura 9.25. Dacă la început viteza de drift creşte linear cu câmpul electric, ceea ce corespunde unei mobilități constante a purtătorilor de sarcină, atunci la câmpuri electrice mai intense se observă o creştere mai lentă a vitezei de drift cu câmpul, iar la câmpuri suficient de intense se observă fenomenul de saturație. Rezultatele experimentale pot fi aproximate printr-o formulă empirică care are forma,

$$v_n, v_p = \frac{v_s}{\left[1 + (E_o / E)^{\gamma} \right]^{1/\gamma}}, \qquad (9.6.1)$$

unde v_s este viteza de drift a purtătorilor de sarcină în regim e saturație ($v_s = 10^7 cm/s$ pentru Si

la $300K$); E_0 este o constantă care are valoarea de $7\times10^3 V/cm$ pentru electroni şi de $2\times10^4 V/cm$ pentru goluri în cazul monocristalelor de Si pur; v_n şi v_p sunt vitezele de drift ale

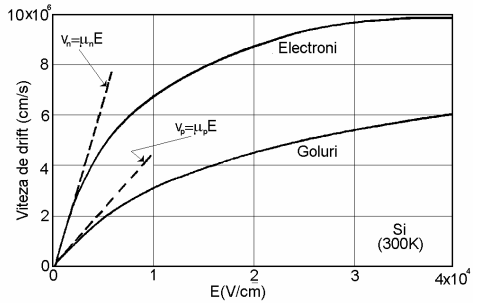


Fig.9.25. Viteza de drift a purtătorilor de sarcină în funcție de câmpul electric la Si.

electronilor şi respectiv, golurilor, iar $\gamma = 2$ pentru electroni şi $\gamma = 1$ pentru goluri.

A.EFECTUL GUNN.

Aşa cum se poate remarca din figura 9.26, transportul purtătorilor de sarcină în câmpuri electrice intense în cazul monocristalelor de GaAs cu conducție electronică diferă substanțial de ceea ce se întâmplă în n-Si. În cazul n-GaAs viteza de drift atinge o valoare maximă iar apoi scade odată

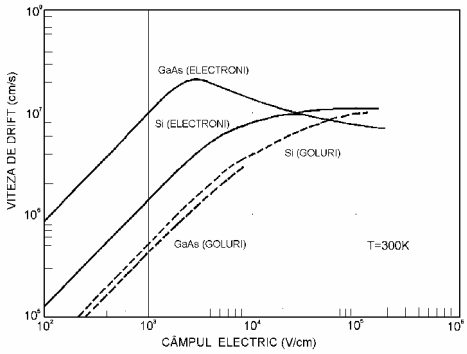


Fig.9.26. Dependența vitezei de drift de câmpul electric la GaAs şi Si. Se poate remarca faptul că în cazul GaAs cu conducție electronică apare o regiune cu mobilitate diferențială negativă.

cu creşterea câmpului electric. Acest fenomen este cauzat de structura de benzi a GaAs, unde la

câmpuri electrice intense, electronii de conducție pot trece din minimul absolut din centrul zonei Brillouin unde mobilitățile sunt mari $(\mu_{n1} \approx 8000 cm^2/V \cdot s)$ în minimul relativ, care se află pe direcția [111] şi unde mobilitățile sunt mici $(\mu_{n2} \approx 200 cm^2/V \cdot s)$. Pentru a înțelege acest fenomen să considerăm un model simplu de structură energetică cu două minime ca în cazul n-

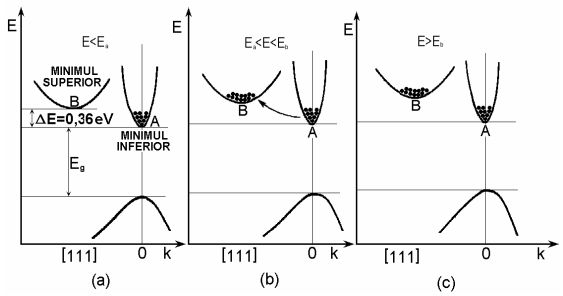


Fig.9.27. Redistribuirea electronilor în funcție de câmpul electric pentru un semiconductor cu două minime în banda de conducție.

GaAs, aşa cum se arată în figura 9.27a. Distanța energetică dintre cele două minime este $\Delta E = 0{,}36 eV$ şi dacă notăm cu m_{n1}^*, μ_{n1} şi n_1 masa efectivă, mobilitatea purtătorilor de sarcină şi concentrația electronilor din minimul absolut A, iar cu m_{n2}^*, μ_{n2} şi n_2 mărimile corespunzătoare din minimul relativ B, atunci concentrația totală a electronilor va fi dată de relația $n_0 = n_1 + n_2$, iar conductivitatea n-GaAs se poate scrie sub forma,

$$\sigma = e(\mu_{n1} n_1 + \mu_{n2} n_2) = n_0 \overline{\mu}\,, \tag{9.6.2}$$

unde mobilitatea medie este dată de,

$$\overline{\mu} \equiv (\mu_{n1} n_1 + \mu_{n2} n_2)/(n_1 + n_2)\,. \tag{9.6.3}$$

Viteza e drift în acest caz a fi,

$$v_n = \overline{\mu} E. \tag{9.6.4}$$

Pentru simplitate noi vom presupune că pentru diferite valori ale câmpului electric concentrația purtătorilor de sarcină este distribuită între minimele relative ca în figura 9.27. Pentru câmpuri electrice slabe, aşa cum se poate observa din figura 9.27a, toți electronii se află în minimul absolut A. La câmpuri electrice mai intense, o parte din electroni pot acumula energie suficientă pentru a trece în minimul superior B (Fig.9.27b), iar dacă câmpul electrice este suficient de intens atunci toți electronii pot trece în minimul cu energie mai mare. Prin urmare putem scrie,

$$\begin{aligned} &n_1 \cong n_0 \quad \text{si} \quad n_2 \cong 0 \quad \text{pentru} \quad 0 < E < E_a\,, \\ &n_1 + n_2 = n_0 \qquad\qquad \text{pentru} \quad E_a < E < E_b\,, \\ &n_1 \cong 0 \quad \text{si} \quad n_2 = n_0 \quad \text{pentru} \quad E > E_b\,. \end{aligned} \tag{9.6.5}$$

Având în vedere aceste relații, viteza efectivă de drift va avea următoarele forme asimptotice,

$$\begin{aligned} v_n &\cong \mu_{n1} E \quad \text{pentru} \quad 0 < E < E_a ; \\ v_n &\cong \mu_{n2} E \quad \text{pentru} \quad E >_b . \end{aligned} \tag{9.6.6}$$

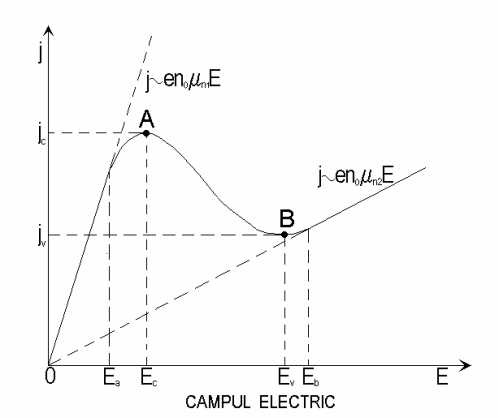


Fig.9.28.Dependența posibilă a densității de curent în funcție de intensitatea câmpului electric în cazul unui semiconductor cu două minime în banda de conducție.

Dacă $\mu_{n1} E_a$ este mai mare decât $\mu_{n2} E_b$, atunci va exista o regiune a câmpului electric, cuprinsă între E_a şi E_b, în care viteza de drift scade odată cu creşterea câmpului. Prin urmare, densitatea de curent în funcție de intensitatea câmpului electric se poate exprima asimptotic prin relația,

$$j \cong \begin{cases} en_0 \mu_{n1} E, & \text{pentru} \quad 0 < E < E_a ; \\ en_0 \mu_{n2} E, & \text{pentru} \quad E > E_b . \end{cases} \tag{9.6.7}$$

Aşa cum se poate observa din figura 9.28, dacă $\mu_{n1} E_a$ este mai mare decât $\mu_{n2} E_b$, atunci va exista o regiune de rezistență diferențială negativă (RDN), cuprinsă între E_a şi E_b. Mai precis, această regiune este cuprinsă între valoarea maximă a curentului, j_c pentru câmpul electric critic $E = E_c$, şi curentul electric de vale, j_v, pentru $E = E_v$.

Pentru ca acest mecanism de transfer al purtătorilor de sarcină să de naştere la regiunea RDN sunt necesare câteva condiții:

- Temperatura rețelei cristaline trebuie să fie suficient de coborâtă, astfel încât la câmpuri electrice slabe purtătorii de sarcină să se afle în minimul absolut al benzii de conducție,

adică $\Delta E > k_0 T$;

- În minimul absolut A (Fig.9.27) electronii trebuie să aibă o mobilitate mare şi o masă efectivă mică în timp ce în minimul relativ B mobilitatea electronilor trebuie să fie mică iar masa lor efectivă trebuie să fie mare;
- Energia de separare dintre minimul absolut A Si minimul relativ B trebuie să fie mai mică decât lărgimea benzii energetice interzise, adică $\Delta E < E_g$, astfel încât să nu se dezvolte mai întâi fenomenul de străpungere în avalanşă înaintea trecerii electronilor din A în B.

Dintre semiconductorii care satisfac aceste condiţii şi care au fost intens studiaţi remarcăm în primul rând n-GaAs şi n-InP*). De exemplu, la temperatura camerei, câmpul electric critic pentru n-GaAs este $E_c = 3{,}3 kV/cm$, iar pentru n-InP este $E_c = 10{,}5 kV/cm$. Viteza de drift în punctul de maxim A (Fig.9.28) este $v_c = 2{,}2 \cdot 10^7 cm/s$ pentru GaAs şi $v_c = 2{,}5 \cdot 10^7 cm/s$ pentru InP. Valoarea maximă a mobilităţii diferenţiale negative (adică dv/dE) este de $-2400 cm^2/V \cdot s$ pentru GaAs şi de $-2000 cm^2/V \cdot s$, pentru InP.

Orice semiconductor, care prezintă regimul de RDN, este instabil deoarece o fluctuaţie aleatorie în orice punct al semiconductorului poate produce o sarcină spaţială care poate creşte exponenţial în timp. Să analizăm mai în detaliu acest tip de instabilitate. În acest scop să presupunem că avem o probă cu lungimea L prin care curge densitatea de curent j când se aplică tensiunea U. Ecuaţia unidimensională de continuitate pentru curent (9.5.78), în acest caz, se poate scrie sub forma,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\partial j_n}{\partial x} . \tag{9.6.8}$$

Dacă într-un anumit punct are loc o fluctuaţie locală slabă a concentraţiei purtătorilor de sarcină majoritari n_0, atunci densitatea de sarcină locală va fi $(n - n_0)$, iar ecuaţia lui Poisson şi expresia densităţii de curent vor fi,

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{-e(n - n_0)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad \text{şi} \quad j_n = e n_0 \overline{\mu} E + e D_n \frac{\partial n}{\partial x} , \tag{9.6.9}$$

unde $\overline{\mu}$ este definită prin relaţia (9.6.3), D_n este coeficientul de difuzie al electronilor, ε este constanta dielectrică a semiconductorului iar ε_0 este constanta dielectrică a vidului. Dacă diferenţiem în raport cu x expresia densităţii de curent din (9.6.9) şi o introducem în ecuaţia lui Poisson, atunci obţinem,

$$\frac{1}{e} \cdot \frac{\partial j}{\partial x} = -\frac{n - n_0}{\varepsilon \varepsilon_0 / e n_0 \overline{\mu}} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} . \tag{9.6.10}$$

*) J. B. Gunn, I.B.M. Journ.Res.Devel.,**8**,141(1964).

Înlocuind acest rezultat în (9.6.8), rezultă,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n - n_0}{\varepsilon\varepsilon_0 / e n_0 \overline{\mu}} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \qquad (9.7.11)$$

Această ecuație se poate rezolva uşor prin metoda separării variabilelor , iar răspunsul în timp se poate scrie sub forma,

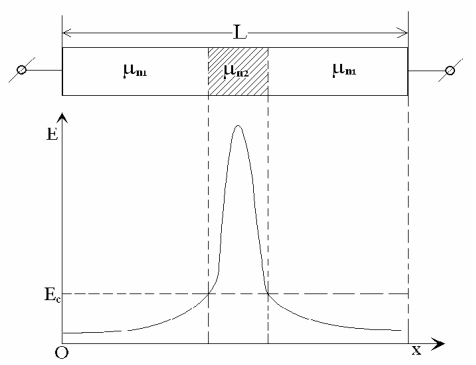


Fig.9.29. Distribuția câmpului electric de-a lungul probei în cazul efectului Gunn.

$$n - n_0 = (n - n_0)_{t=0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \qquad (9.7.12)$$

unde,

$$\tau_r = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e n_0 \overline{\mu}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma_d} = \varepsilon\varepsilon_0 \rho_d, \qquad (9.7.13)$$

este ***timpul de relaxare dielectrică*** , adică intervalul de timp în care concentrația purtătorilor de sarcină scade de e ori. De exemplu, în n-GaAs cu concentrația electronilor $n_0 = 10^{15}\,cm^{-3}$, la câmpuri electrice slabe, când toți electronii se află în minimul absolut A (Fig.9.27) unde mobilitatea diferențială este $\overline{\mu} = \mu_{n1} = 8000 cm^2/V \cdot s$, rezultă conductivitatea diferențială $\sigma_d = e n_0 \mu_{n1} \cong 120 \Omega^{-1} m^{-1}$ şi ținând cont de relația (9.7.13), unde $\varepsilon = 13$, iar $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12} C/J \cdot m$, pentru timpul de relaxare dielectrică rezultă $\tau_r \cong 10^{-13} s$. Astfel, în condiții de câmp electric slab, când conductivitatea electrică diferențială este pozitivă, orice sarcină electrică care apare în semiconductor dispare într-un interval de timp foarte scurt (de ordinul

intervalului de timp dintre două ciocniri succesive ale purtătorilor de sarcină) ceea ce însemnă că este exclusă posibilitatea formării sarcinilor spațiale.

Altfel stau lucrurile la câmpuri electrice mai intense. Dacă $E > E_c$, atunci electronii trec din minimul absolut A, unde masa efectivă este $m_{n1}^* = 0{,}067 m_0$, în minimul relativ B unde masa efectivă este $m_{n2}^* = 0{,}35 m_0$. În aceste condiții mobilitate efectivă a electronilor scade şi deci va scădea şi viteza de drift şi densitatea curentului electric (Fig.9.28), iar conductivitatea electrică diferențială este negativă. În aceste condiții semiconductorul devine instabil deoarece, dacă considerăm mobilitatea diferențială $\overline{\mu} = \partial v / \partial E = -2400 cm^2 / V \cdot s$ şi $n_0 = 10^{15} cm^{-3}$, atunci din (9.6.13) rezultă,

$$\tau_r = -3 \cdot 10^{-12} s < 0 . \qquad (9.6.14)$$

Prin urmare în regiunea de RDN timpul de relaxare dielectrică este negativ şi, aşa cum rezultă din (9.6.12), orice fluctuație de sarcină spațială va creşte în timp exponențial şi nu va dispărea exponențial ca în cazul conductivității electrice diferențiale pozitive. Dacă se aplică din exterior o diferență de potențial, atunci într-un semiconductor omogen, cu lungimea L, câmpul electric se va distribui uniform. Dacă în acest semiconductor există undeva o neomogenitate cu rezistivitate mai mare (regiunea haşurată din figura 9.29), atunci intensitatea câmpului electric în această regiune va fi ceva mai mare. Prin urmare, odată cu creşterea tensiunii de polarizare, intensitatea critică a câmpului electric E_c va fi atinsă în primul rând în această regiune. Imediat ce a fost atinsă valoarea critică a câmpului electric, E_c, are loc trecerea electronilor din minimul absolut A în minimul relativ B unde masa lor efectivă este de aproape 17 ori mai mare. Mobilitatea electronilor în această regiune va fi mai mică şi deci rezistivitatea va creşte. Acest lucru va determina o creştere a câmpului electric în această regiune şi ca urmare va avea loc o trecere mai intensă a electronilor din A în B, iar câmpul electric atât la stânga cât şi la dreapta va scădea (Fig.9.29). Această zonă, cu concentrație ridicată e electroni grei, se va deplasa de la un capăt la celălalt al probei sub acțiunea câmpului electric. Electronii care se află în stânga şi în dreapta acestei zone se vor deplasa şi ei în aceeaşi direcție, dar cu viteze mai mari. Prin urmare electronii din stânga vor ajunge la zona cu rezistivitate mare mai repede, iar cei din dreapta se vor îndepărta de această zonă, lăsând în urmă o regiune sărăcită în electroni. Astfel în stânga domeniului se acumulează o sarcină spațială negativă, iar în dreapta o sarcină spațială pozitivă (Fig.9.30a). Regiunea de semiconductor în care se realizează o concentrație sporită de electroni grei poartă denumirea de ***domeniu electric***. Pe măsură ce intensitatea câmpului electric din domeniu creşte, va creşte şi viteza de deplasare a electronilor, dar cum tensiunea aplicată probei rămâne constantă rezultă că şi intensitatea câmpului electric din afara domeniului electric scade, ceea ce duce la o micşorare a vitezei electronilor în afara domeniului electric. După un anumit interval de timp se stabileşte un echilibru dinamic în care viteza electronilor din domeniul electric, v_D, şi viteza electronilor din exteriorul domeniului, v_E, adică $v_D = v_E$ sau,

$$\mu_{n1} E_D = \mu_{n2} E_E , \qquad (9.6.15)$$

Astfel, regimului staționar îi corespunde câmpul electric E_D în interiorul domeniului şi câmpul E_E în exteriorul domeniului, iar viteza de deplasare a domeniului v_D va fi mai mică decât viteza maximă a electronilor pentru valoarea câmpului electric $E = E_c$. Din aceste motive în momentul $t = t_1$, când se aplică din exterior tensiunea U, curentul prin probă va avea valoarea maximă I_{max} aşa cum se arată în figura 9.30b şi imediat începe procesul de formare a domeniului electric. Cum acest proces este foarte rapid curent scade aproape instantaneu până la valoarea minimă I_{min}, care este determinată de viteza staționară de deplasarea a domeniului, adică,

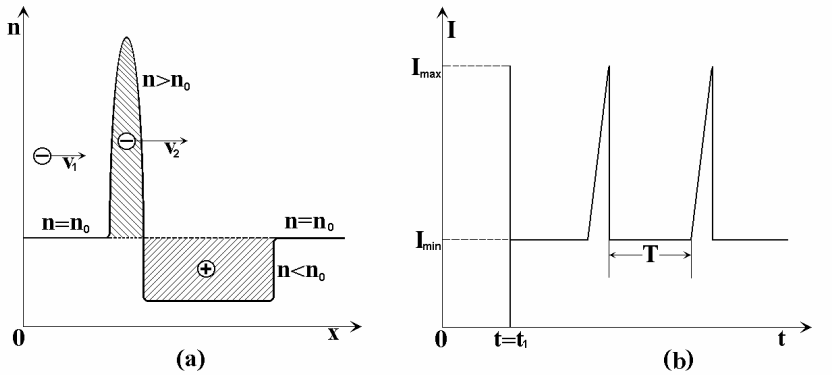


Fig.9.30. Structura domeniului electric (a) şi dependența de timp a curentului electric într-o probă de GaAs (b).

$$I_{min} = Sen_o v_D , \tag{9.6.16}$$

unde S este secțiunea probei. Valoarea minimă a curentului se păstrează pe tot parcursul deplasării domeniului de la un capăt la celălalt al probei, adică,

$$T = \frac{L}{v_D} . \tag{9.6.17}$$

Când domeniul electric ajunge la capătul probei (anod) el se distruge, iar curentul prin probă creşte din nou până la valoarea maximă şi imediat începe procesul de formare a unui domeniu nou (Fig.9.30b). Ca urmare a formării şi deplasării domeniilor electrice de la catod spre anod în circuitul extern vor apare oscilații ale curentului a căror frecvență va fi,

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{v_D}{L} . \tag{9.6.18}$$

In cazul GaAs viteza de deplasare a domeniului este $v_D = 2 \cdot 10^5 m/s$, iar unei probe cu lungimea îi vor corespunde oscilații ale curentului cu frecvența $\nu = 5 \cdot 10^9 s^{-1} = 5GHz$ şi lungimea de undă

$\lambda = cT = 6cm.$

Fenomenul de apariție a oscilațiilor de curent în circuitul extern, cauzate de instabilitățile de volum prin transferul electronilor sub acțiunea câmpului electric din minimul absolut în minimul relativ şi formarea domeniilor electrice este cunoscut în literatura e specialitate sub denumirea de ***efectul Gunn*** (1963), iar dispozitivele care funcționează pe baza acestui efect se numesc dispozitive ***cu transfer de sarcină electronică*** (TSE). Dispozitivele cu TSE formează o clasă importantă de dispozitive din domeniul microundelor. Ele sunt utilizate ca generatori de mea probei este suficient clasă importantă de dispozitive cu aplicații în sistemele radar (detectare şi reglare prin radio), realizarea sistemelor de alarmare sau a numeroase aparate de testare din domeniul microundelor.

B.EFECTUL POOLE-FRENKEL.

Acest efect se observă în semiconductorii şi dielectricii dopați cu impurități care dau nivele relativ îndepărtate de marginea inferioară a benzii de conducție sau de marginea superioară a benzii de valență. Să presupunem că avem o astfel de probă cu contacte ohmice, căreia i se aplică diferența de potențial U. Dacă lungimea L probei este suficient de mare atunci câmpul electric $E = U/L$ din volumul probei va fi uniform. Experimental se constată că la câmpuri suficient de intense $(E > 10^4 V/cm)$, apare o dependență a densității de curent de intensitatea câmpului electric de forma,

$$\ln j \sim E^{1/2}. \tag{9.6.19}$$

Această comportare a curentului în funcție de intensitatea câmpului electric se poate explica cu ajutorul efectului Poole-Frenkel (Fig.9.31), care constă în ionizarea termică în câmp electric a impurităților. Remarcăm faptul că, spre deosebire de efectul Gunn când concentrația electronilor din banda de conducție rămâne constantă, în cazul efectului Poole-Frenkel concentrația electronilor din banda de conducție creşte datorită efectului de ionizare termică în câmp electric. Efectul Poole-Frenkel se poate observa numai în cazul când creşterea probabilității de emisie a electronilor, cauzată de micşorare a potențialului de ionizare în câmp electric este mai mare decât probabilitatea de ionizare prin ciocnire. În mai multe lucrări recente se încearcă o perfecționare a teoriei efectului Poole-Frenkel în scopul de a obține o concordanță mai bună între rezultatele experimentale şi formulele teoretice. În continuare e vom opri, pe scurt, asupra unor considerații teoretice cu privire la efectul Poole-Frenkel. În acest scop să presupunem că pe direcția axei OX se aplică un câmp electric E şi că interacțiunea electronului cu centrul de impuritate este e tip coulombian, adică,

$$U(x) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 x}. \tag{9.6.20}$$

Electronii pot să escaladeze bariera e potențial în diferite direcții şi dacă se notează cu θ unghiul dintre direcția de escaladare şi câmpul electric E, atunci, după aplicarea câmpului, bariera de potențial va avea forma,

$$\Phi(x) = E_c - E_D - eEx\cos\theta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 x}. \tag{9.6.21}$$

În relațiile de mai sus E_c este marginea inferioară a benzii e conducție, E_D este poziția nivelului energetic donor, ε este constanta dielectrică a semiconductorului, iar ε_0 este constanta dielectrică a vidului. Din condiția de maxim a barierei de potențial, $(d\Phi / dx) = 0$, rezultă,

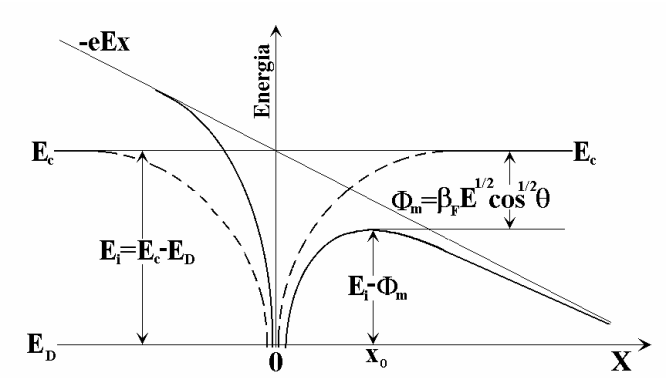


Fig.9.31. Reprezentarea schematică a reducerii barierei de potențial în cazul efectului Poole-Frenkel.

$$x_0 = \left(\frac{e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 E\cos\theta} \right)^{1/2}, \tag{9.6.22}$$

şi, după ce introducem această valoare în (9.6.21), rezultă,

$$\Phi_0 = E_c - E_D - \beta_{PF} \cdot (E\cos a\theta)^{1/2}, \tag{9.7.23}$$

unde,

$$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\varepsilon\varepsilon_0} \right)^{1/2}, \tag{9.7.24}$$

este coeficientul Poole-Frenkel. Prin urmare, după aplicarea câmpului electric, bariera de potențial se micşorează cu cantitatea,

$$\Phi_m = \beta_{PF} (E\cos\theta)^{1/2}. \tag{9.6.25}$$

Statistica purtătorilor de sarcină în semiconductorii cu nivele adânci sau în semiconductorii amorfi, unde se manifestă efectul Poole-Frenkel, este destul e complicată. Prin analogie cu semiconductorii cristalini se consideră că probabilitatea de emisie unui electron de pe un nivel donor în banda de conducție, în absența câmpului electric, este dată de relația,

$$P_0 = \frac{A(T)}{N_D}\exp\left(-\frac{E_c - E_D}{mk_0T}\right), \tag{9.6.26}$$

unde N_D reprezintă concentrația nivelelor donoare, A(T) este un parametru care depinde de densitatea efectivă de stări din banda e conducție, iar $1 < m \le 2$. Ținând cont de (9.6.23) şi (9.6.26), probabilitatea de emisie a unui electron pe direcția care face unghiul θ cu câmpul electric se poate scrie expresia,

$$P(\theta) = P_0 \exp\left[\frac{\beta_{PF}(E\cos\theta)^{1/2}}{mk_0T}\right]. \tag{9.6.27}$$

Dacă facem notația,

$$\varphi = \frac{\beta_{PF}E^{1/2}}{mk_0T}, \tag{9.6.28}$$

atunci pentru probabilitatea de emisie în emisfera centrată pe direcția câmpului electric obținem,

$$P_F = \frac{P_0}{\varphi^2}\left[1 + (\varphi - 1)\cdot e^{\varphi}\right]. \tag{9.6.29}$$

În mod similar, pentru probabilitatea de emisie în câmp în emisfera centrată pe direcția opusă a câmpului electric se obține,

$$P_R = \frac{P_0}{\varphi^2}\left[1 - (\varphi + 1)\cdot e^{\varphi}\right]. \tag{9.6.30}$$

Prin urmare, probabilitatea totală de emisie în câmp se poate scrie sub forma,

$$P = P_F + P_R = \frac{2P_0}{\varphi^2}\cdot\left[1 + \varphi\sinh\varphi - \cosh\varphi\right]. \tag{9.6.31}$$

După emisie purtătorii de sarcină vor suferi un număr mare de ciocniri până în momentul când recombină şi deci, atât electronii emişi pe direcția câmpului electric cât şi cei emişi în sens opus vor contribui în mod similar la actul conducției electrice. Cum concentrația electronilor emişi de pe nivelele donoare cu concentrația N_D în banda de conducție este dată de relația,

$$n = N_D \cdot P, \tag{9.6.32}$$

rezultă că densitatea de curent se poate scrie sub forma,

$$j = en\mu E = 2eA(T)\mu E\cdot\frac{1 + \varphi\sinh\varphi - \cosh\varphi}{\varphi^2}\cdot\exp\left(-\frac{E_c - E_D}{mk_0T}\right), \tag{9.6.33}$$

unde μ este mobilitatea purtătorilor de sarcină. În limita câmpurilor electrice slabe, când $\varphi << 1$, din relația de mai sus rezultă,

$$j = eA(T)\mu E \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{mk_0T}\right), \tag{9.6.34}$$

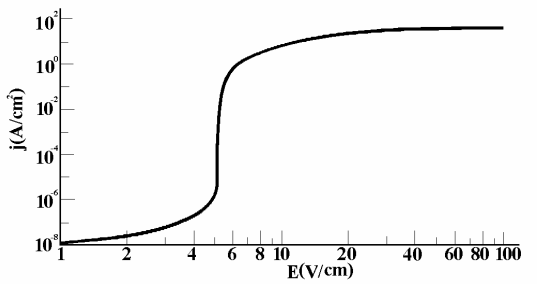


Fig.9.32. Caracteristica curent-tensiune a unui cristal de Ge cu conducție electronică la $T = 4{,}2K$ când se manifestă ionizarea prin impact a impurităților.

iar în câmpuri electrice intense, când $\varphi >> 1$, avem,

$$j = e\mu mk_0TA(T) \cdot \frac{E^{1/2}}{\beta_{PF}} \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{mk_0T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta_{PF}E^{1/2}}{mk_0T}\right). \tag{9.6.35}$$

Cum factorul preexponențial depinde slab de intensitatea câmpului electric rezultă că în primă aproximație putem considera că,

$$j \sim \exp\left(\frac{\beta_{PF}E^{1/2}}{mk_0T}\right), \tag{9.6.36}$$

de unde rezultă relația (9.6.19).

C.IONIZAREA PRIN IMPACT.

În câmpuri electrice intense se pot realiza şi alte mecanisme prin care se poate obține o creştere a concentrației purtătorilor de sarcină. De exemplu, dacă câmpul electric atinge valori de ordinul a $10^5 V/cm$, atunci electronii (sau golurile) pot acumula suficientă energie pe parcursul drumului liber mediu pentru ca în urma actului de ciocnire să determine ionizarea impurităților sau chiar a atomilor de bază din rețeaua cristalină. În urma unui astfel de proces apare un electron liber sau o pereche electron-gol, care la rândul lor sunt accelerați de câmpul electric intens şi pot

determina generarea altor purtători de sarcină. Acest mecanism de generare a purtătorilor de sarcină este cunoscut în literatura de specialitate sub denumirea de ***ionizare prin impact*** . Evident, acest mecanism de creştere a concentraţiei purtătorilor de sarcină începe mai întâi cu ionizarea impurităţilor şi apoi, la câmpuri electrice mai intense poate ava loc şi generarea perechilor electron-gol prin ionizarea atomilor de bază din reţeaua cristalină. De exemplu, în Fig.9.32 este prezentată caracteristica curent-tensiune pentru un cristal de n-Ge la temperatura $T = 4{,}2K$, unde se poate observa că pentru câmpuri electrice relativ mici, de ordinul a $5 \div 10V/cm$, se poate realiza mecanismul de ionizare prin ciocnire a impurităţilor cu nivele puţin adânci, care au energia de ionizare $(E_c - E_D) \approx 0{,}01eV$. Acest proces de ionizare prin ciocnire nu determină neapărat străpungerea electrică deoarece electronii în urma ciocnirilor pierd energia suplimentară şi pot trece pe nivelele de captură sau în banda de valenţă unde sunt localizaţi prin procesul de recombinare. Prin urmare, odată cu creşterea câmpului electric se poate stabili un regim staţionar între procesele de generare şi recombinare, astfel încât concentraţia purtătorilor de sarcină liberi este mai mare decât în absenţa câmpului electric. La câmpuri electrice şi mai intense este posibil ca intensitatea actelor de generare să fie mai mare decât intensitatea actelor de recombinare şi în acest moment are loc ***multiplicarea în avalanşă*** a concentraţiei purtătorilor de sarcină.

Ionizarea prin impact se poate caracteriza cu ajutorul coeficientului de ionizare prin impact $\alpha(E)$, care se defineşte ca fiind numărul mediu al ciocnirilor de ionizare pe unitatea e lungime şi se poate scrie sub forma,

$$\alpha(E) = \frac{1}{v_D} \cdot \int_0^\infty W_i(E) f(E) N(E) dE , \qquad (9.6.37)$$

unde $W_i(E)$ este probabilitatea de ionizare, $f(E)$ este funcţia de distribuţie, $N(E)$ este densitatea de stări, iar v_D este viteza de drift.

În cazul semiconductorilor cu constantă dielectrică mare, de exemplu în cazul Ge şi Si, probabilitatea de ionizare se poate reprezenta sub forma,

$$W_i(E) \approx A(E - E_i)^2 , \qquad (9.6.38)$$

unde E_i este energia pragului de ionizare şi are valoarea aproximativă $E_i \approx 2E_g$, unde E_g este lărgimea benzii energetice interzise.

Dependenţa coeficientului de ionizare de intensitatea câmpului electric este determinată de forma funcţiei de distribuţie. Aşa cum rezultă din analiza ecuaţiei cinetice Boltzmann nu se poate obţine o formă analitică a funcţiei de distribuţie care să acopere toate valorile posibile ale energiei purtătorilor de sarcină ($0 < E < \infty$). În mod concret se poate obţine expresia funcţiei de distribuţie pentru domeniul energiilor mici, când $E < E_i$, sau în domeniul energiilor mari, când $E > E_i$. Accelerarea electronilor până la pragul de ionizare depinde de intensitatea a doi factori: accelerarea în câmpul electric extern şi disiparea energiei în urma ciocnirilor cu fononii. Aşa cum rezultă din legile de conservare a energiei şi impulsului, un rol important în disiparea energiei purtătorilor de sarcină îl are interacţiunea lor cu fononii optici. În continuare vom presupune că în urma actului de ciocnire electronul cedează energia $\hbar\omega_0 = \text{const.}$, iar drumul liber mediu al electronului $\ell = \text{const.}$ şi nu depinde de intensitatea câmpului electric. Accelerarea electronului până la energia pragului de

ionizare E_i, aşa cum rezultă din figura 9.33, se poate realiza prin două mecanisme. În primul rând, la câmpuri electrice foarte intense, când se realizează condiția, $eE\ell >> \hbar\omega_0$, electronii pot acumula energie până la pragul de ionizare în urma ciocnirilor multiple cu fononii deoarece energia pierdută în fiecare act de ciocnire este relativ mică (curba 1 din figura 9.33). În acest caz coeficientul de ionizare, aşa cum arată evaluările teoretice, are forma,

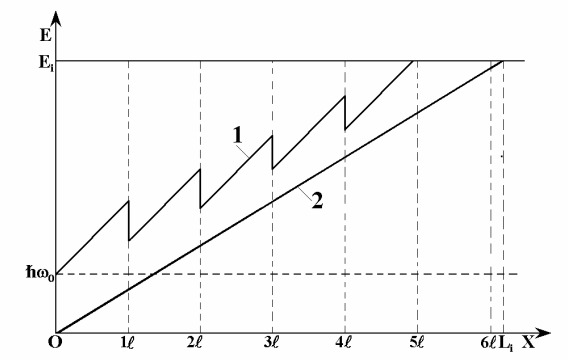


Fig.9.33. Reprezentarea schematică a două mecanisme diferite de realizare a ionizării prin impact.

$$\alpha(E) \sim e^{-\frac{E_i}{E^2}}, \qquad (9.6.39)$$

unde E este intensitatea câmpului electric. În cazul acestui mecanism se poate face o analogie cu mişcarea de difuziune a unui sistem de particule şi din această cauză aproximația (9.6.39) pentru coeficientul de ionizare prin impact este cunoscută sub denumirea de aproximația de difuzie.

Al doilea mecanism se realizează în cazul câmpurilor electrice slabe când, $eE\ell << \hbar\omega_0$, iar purtătorii de sarcină acumulează energie până la pragul de ionizare pe parcursul unei distanțe L_i mai mari decât drumul liber mediu ℓ. Într-o astfel de situație există o singură posibilitate ca purtătorii de sarcină să acumuleze energia E_i şi anume să n se ciocnească cu fononii până la pragul e ionizare. Cum distanța parcursă până la pragul de ionizare este $L_i = E_i / eE$, iar drumul liber mediu este ℓ, rezultă că probabilitatea de realizare a drumului liber fără ciocniri până la pragul de ionizare este,

$$e^{-\frac{L_i}{\ell}} \sim e^{-\frac{E_i}{eE\ell}}. \qquad (9.6.40)$$

Aşa cum arată evaluările teoretice, atât funcția de distribuție cât şi coeficientul de ionizare prin impact au forma,

$$\alpha(E) \sim e^{-\frac{E_i}{eE\ell}}. \qquad (9.6.41)$$

În acest caz funcția de distribuție este alungită pe direcția câmpului electric, adică în direcția de drift a purtătorilor de sarcină şi din aceste motive aproximația (9.6.41) este cunoscută sub denumirea de ***aproximația de drift*** pentru coeficientul de ionizare prin impact.

Rezultatele experimentale arată că în cazul Ge şi Si coeficientul de ionizare prin impact satisface o relație de forma (9.6.39) în timp ce în cazul joncțiunilor p-n înguste (în special în cazul joncțiunilor din Si) se observă o dependență de forma (9.6.41) când câmpul electric este de ordinul a $5\cdot 10^5\,V/cm$.

D.EFECTUL ZENER.

La câmpuri electrice foarte intense $(E > 10^7\,V/cm)$ se poate realiza încă un mecanism de creştere a concentrației purtătorilor de sarcină şi anume ***efectul de tunelare*** sau ***efectul Zener***. Aşa cum se ştie, sub acțiunea forțelor externe se poate modifica spectrul energetic al electronilor în cristal. În particular, dacă asupra unui semiconductor se aplică un câmp electric intens, atunci benzile energetice se vor înclina. Într-adevăr, câmpul electric extern va modifica atât legea e dispersie cât şi funcția de undă a electronilor în cristal. Înainte de aplicarea câmpului electric ecuația Schrödinger are forma,

$$\hat{H}\Psi = E(\vec{k})\Psi\,, \tag{9.6.42}$$

iar după aplicarea câmpului electric (de exemplu, în direcția axei OX) va avea forma,

$$\hat{H}\Psi' = E'(\vec{k})\Psi'\,, \tag{9.6.43}$$

unde aici $E(\vec{k})$ reprezintă energia electronului înainte de aplicarea câmpului electric, iar $E'(\vec{k})$ reprezintă energia electronului după aplicarea câmpului electric E pe direcția axei OX, adică,

$$E'(\vec{k}) = E(\vec{k}) + U(x) = E(\vec{k}) - eEx\,, \tag{9.6.44}$$

unde $U(x) = -eEx$ este energia potențială a electronului în câmpul electric extern E. Înclinarea benzilor este aceeaşi atât pentru banda e conducție cât şi pentru banda e valență şi este dată de $U(x)$, aşa cum se arată în figura 9.34. În prezența câmpului electric extern, ecuația Schrödinger pentru electronul care se află în cristal (ecuația (5.11.7)) se poate scrie sub forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) - exE\right]\psi = E(\vec{k})\psi\,. \tag{9.6.44}$$

Rezolvând această ecuație în aproximația electronilor strâns legați şi în aproximațiile în care a fost dedusă relația (5.11.15) rezultă,

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - \sum_{n_0} A_{n_0}\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r}_{n_0})] - eEx\,. \tag{9.6.45}$$

Aşa cum rezultă din această relație, înclinarea benzilor energetice este cu atât mai pronunțată cu cât este mai mare intensitatea câmpului electric (Fig.9.34). În aceste condiții este posibilă trecerea electronilor din banda de valență în banda de conducție prin efect tunel (Fig.9.34). Probabilitatea acestui efect este determinată atât de înălțimea cât şi de lărgimea barierei de potențial. Aşa cum se poate observa din figura 9.34 această barieră de potențial are o formă triunghiulară cu înălțimea

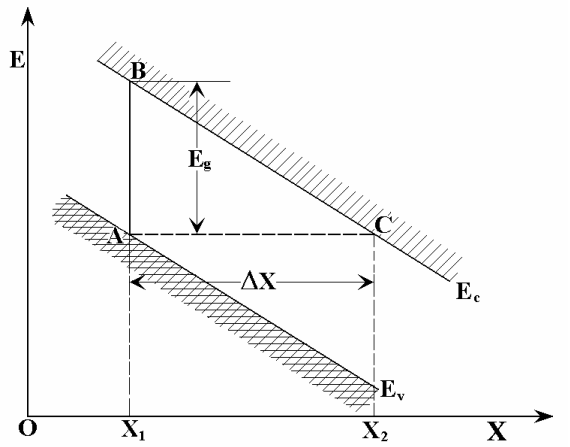


Fig.9.34. Înclinarea benzilor energetice ale unui semiconductor intrinsec în prezența unui câmp electric intens aplicat din exterior.

egală cu lărgimea benzii energetice interzise E_g şi cu lărgimea Δx, care se poate calcula din relația,

$$U(B) - U(A) = eE\Delta x = E_g, \tag{9.6.46}$$

de unde rezultă,

$$\Delta x = x_2 - x_1 = E_g / eE. \tag{9.6.47}$$

Probabilitatea de tranziție printr-o barieră de potențial triunghiulară cu înălțimea E_g şi lărgimea Δx (9.2.33) în acest caz are forma,

$$D = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m_n^*[U(B) - exE]}dx\right] = \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m_n^*}}{3}\cdot\frac{E_g^{3/2}}{eE}\right]. \tag{9.6.48}$$

Remarcăm faptul că probabilitatea tranziției electronilor din banda de valență în banda de conducție este identică cu probabilitatea tranziției electronilor din banda de conducție în banda de valență. Ținând însă cont de faptul că concentrația electronilor din banda de valența este mult mai mare decât concentrația electronilor din banda de conducție rezultă că se vor realiza în principal numai tranzițiile

din banda de valență în banda de conducție. Acesta este mecanismul care poate determina o creştere importantă a concentrației electronilor din banda de conducție şi care este cunoscut sub denumirea de ***efectul Zener***.

Cu excepția efectului Gunn, toate fenomenele fizice analizate mai sus pot determina, în ultimă instanța, ***fenomenul de străpungere*** a cristalului, adică poate avea loc o multiplicare în avalanşă a conducției electrice şi o degajare de căldură care poate distruge cristalul. În momentul de față sunt

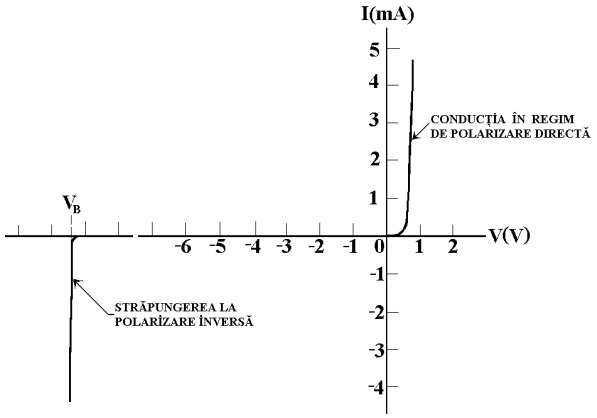


Fig.9.35. Caracteristica curent-tensiune a unei joncțiuni tipice din Si.

cunoscute patru tipuri de străpungeri:

- ***străpungerea termică***, când căldura disipată nu compensează căldura care se degajă în probă. Curentul electric din probă în acest caz creşte datorită generării termice a purtătorilor de sarcină;
- ***străpungerea electrică*** sau ***străpungerea prin efect tunel***, care nu depinde de temperatură. Creşterea curentului în acest caz este determinată de efectul Zener;
- ***străpungerea prin multiplicare în avalanşă***, care este determinată de ionizare prin impact;
- ***străpungerea de suprafață***, care apare datorită efectului de conducție de suprafață, când conductivitatea de suprafață este mai mare decât conductivitatea de volum.

9.7. JONCȚIUNEA P-N.

La interfața de contact a două solide diferite, şi deci şi cu nivele Fermi diferite, apare întotdeauna un ***potențial de contact*** (***difuzie***) cauzat de trecerea purtătorilor de sarcină mobili dintr-un mediu în altul. În cazul metalelor potențialul de contact este localizat pe un spațiu foarte îngust la suprafața de contact. La interfața de separare a două cristale semiconductoare dopate diferit apare o joncțiune p-n, caracterizată prin lărgime, sarcină spațială, câmp electric, potențial de difuzie şi cu capacitate electrică. Joncțiunea p-n constituie elementul de bază al unui dispozitiv semiconductor. În funcție de geometria dispozitivului, gradul şi profilul dopării, joncțiunea p-n poate îndeplini cele mai diferite funcții. De asemenea joncțiunea p-n stă la baza funcționării tranzistorilor şi a altor dispozitive semiconductoare.

Caracteristica cea mai importantă a unei joncțiuni p-n constă în efectul de redresare, adică

permite trecerea curentului numai într-un anumit sens. În figura 9.35, este ilustrată caracteristica curent-tensiune în cazul unei joncțiuni p-n din Si. Dacă se aplică o ***polarizare directă*** unei joncțiuni p-n atunci curentul creşte foarte repede cu tensiunea, în timp ce, la ***polarizare inversă,*** practic, prin circuit nu curge curent. Dacă tensiunea de polarizare inversă creşte, curentul prin circuit rămâne foarte mic până la o anumită valoare critică a tensiunii, când curentul creşte brusc, adică are loc fenomenul de străpungere a joncțiunii. Tensiunea de polarizare directă a unei joncțiuni este de ordinul a 1V, în timp ce tensiunea de polarizare inversă, adică ***tensiunea de străpungere*** poate varia de la câțiva volți până la câteva mii de volți în funcție de nivelul de dopare şi alți parametri de construcție. În acest paragraf noi vom analiza procesele fizice şi teoria joncțiunii p-n ideale şi vom prezenta principalele caracteristici statice şi dinamice.

A.JONCȚIUNEA $p-n$ LA ECHILIBRU TERMIC.

În figura 9.36a sunt ilustrate două cristale de semiconductor , care sunt separate fizic înainte de formarea joncțiunii p-n. Tot din această figură putem remarca faptul că nivelul Fermi F este apropiat de banda de conducție în cristalul cu conducție electronică, iar în cazul cristalului cu conducție de goluri este apropiat de banda de valență.

O joncțiune p-n se formează când cele două cristale, unul de tip p şi altul de tip n, sunt aduse în contact intim (Fig. 9.36b). Pentru fabricarea unei joncțiuni p-n se pot utiliza diferite procedee tehnologice: difuzia, epitaxia sau implantarea ionică.

Dacă parcurgem joncțiunea p-n de la stânga la dreapta (Fig.9.36b) se poate remarca o variație puternică a concentrației purtătorilor de sarcină, în special în regiunea de trecere de la conducția de tip n la cea de tip p. Datorită gradientului concentrației purtătorilor de sarcină, golurile din regiunea p vor difuza spre regiunea n, iar electronii din regiunea n vor difuza spre regiunea p. Pe măsură ce golurile părăsesc regiunea p vor lăsa în regiunea interfeței acceptorii ionizați (N_A^-) şi în mod similar, electronii vor difuza spre regiunea p şi vor lăsa în regiunea interfeței donorii ionizați (N_D^+). Prin urmare, în regiunea interfeței, apare un strat de sarcină spațială fixă (acceptorii ionizați N_A^- în regiunea p şi donorii ionizați N_D^+ în regiunea n), care determină apariția câmpului electric intern E, orientat de la regiunea n spre regiunea p. În partea de jos a figurii 9.36b este ilustrat sensul de curgere a curentului de difuziune a golurilor de la stânga la dreapta, iar curentul de drift al golurilor este orientat de la dreapta la stânga. În acelaşi timp, electronii difuzează de la dreapta la stânga, iar de la stânga la dreapta are loc driftul electronilor.

În continuare să urmărim legătura dintre structura energetică de benzi şi mărimile electrostatice. Dacă $\vec{E}$ este câmpul electric care acționează asupra unui electron, atunci forța care acționează asupra electronului va fi $\vec{F} = -e\vec{E}$ şi cum forța este egală cu gradientul de semn schimbat al energiei potențiale, rezultă că,

$$\vec{F} = (-e\vec{E}) = -(\nabla \text{energiapotentiala}) . \qquad (9.7.1)$$

Nivelul cel mai coborât al benzii de conducție, adică E_c, indică energia unui electron de conducție care se află în repaus. Dar energia unui electron în repaus nu reprezintă altceva decât energia sa potențială. Prin urmare, marginea inferioară E_c a benzii de conducție reprezintă tocmai energia potențială a electronului. Totuşi, întrucât ne interesează numai gradientul energiei potențiale, se

poate utiliza orice nivel al benzilor energetice (E_c, E_v sau F_i), care este deplasat cu o cantitate constantă față de marginea inferioară a benzii de conducție. Deseori este comod să utilizăm nivelul Fermi intrinsec F_i şi deci, în general putem scrie putem scrie,

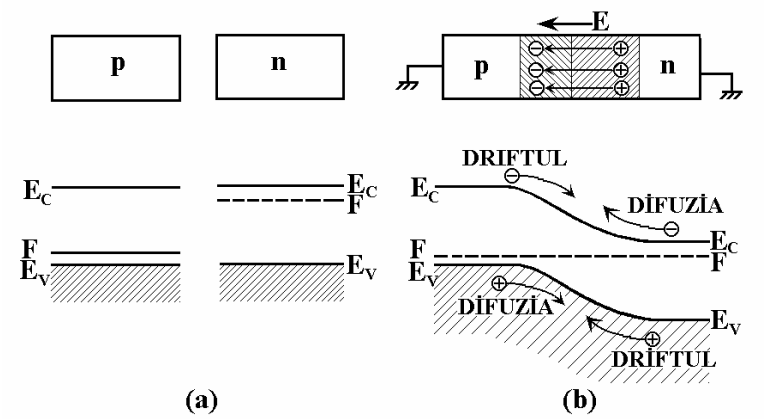


Fig.9.36. (a) – reprezentarea schematică a două cristale semiconductoare cu conducție de goluri şi respectiv electroni, înainte de formarea joncțiunii p-n, (b) – câmpul electric intern şi diagrama energetică a unei joncțiuni p-n la echilibru termodinamic.

$$\vec{E} = \frac{1}{e}\nabla F_i , \tag{9.7.2}$$

iar în cazul unidimensional putem scrie,

$$E = \frac{1}{e}\frac{dF_i}{dx} . \tag{9.7.3}$$

Potențialul electrostatic ϕ este acea mărime a cărei gradient cu semn schimbat exprimă câmpul electric, adică,

$$\vec{E} = -\nabla\phi ; \; E = -\frac{d\phi}{dx} . \tag{9.7.4}$$

Din relațiile (9.7.1) şi (9.7.4) rezultă,

$$\phi = -\frac{F_i}{e} + \text{const.} \tag{9.7.5}$$

care indică legătura dintre potențialul electrostatic şi energia potențială a electronului. Ecuația Poisson (9.5.95) poate avea una din formele,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r}; \quad \frac{d^2F_i}{dx^2} = \frac{e\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r}; \quad \frac{d^2E}{dx^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r}. \tag{9.7.6}$$

La echilibru termodinamic, în absența unei polarizări externe, curentul net care trece prin joncțiune trebuie să fie egal cu zero. Prin urmare, atât pentru goluri cât şi pentru electroni, curentul de drift trebuie să fie egal cu curentul de difuziune, adică,

$$j_p = j_p(\text{drift}) + j_p(\text{difuzie}) = e\mu_p pE - eD_p\frac{dp}{dx} = 0; \tag{9.7.7}$$

$$j_n = j_n(\text{drift}) + j_n(\text{difuzie}) = e\mu_n nE + eD_n\frac{dn}{dx} = 0. \tag{9.7.8}$$

unde coeficienții de difuziune pentru electroni şi goluri (D_n şi D_p) sunt legați de mobilitățile electronilor şi respectiv, golurilor, prin relațiile $D_n = k_0T\mu_n/e$ şi $D_p = k_0T\mu_p/e$. Dacă notăm cu F_i nivelul Fermi intrinsec, atunci concentrația golurilor se poate exprima sub forma,

$$p = n_i \exp\left(\frac{F_i - F}{k_0T}\right), \tag{9.7.9}$$

de unde rezultă,

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p}{k_0T}\left(\frac{dF_i}{dx} - \frac{dF}{dx}\right) \tag{9.7.10}$$

Dacă introducem (9.7.3) şi (9.7.10) în (9.7.7), atunci rezultă,

$$j_p = \mu_p p\frac{dF}{dx} = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{dF}{dx} = 0. \tag{9.7.11}$$

În mod similar, pentru curentul de electroni, rezultă,

$$j_n = \mu_n n\frac{dF}{dx} = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{dF}{dx} = 0. \tag{9.7.12}$$

Din relațiile (9.7.11) şi (9.7.12) rezultă că în absența polarizării externe şi la echilibru termodinamic, când curenții de electroni şi goluri sunt egali cu zero, nivelul Fermi este acelaşi în oricare punct al joncțiunii (nu depinde de distanța x). Principalele caracteristici ale unei joncțiuni p-n abrupte sunt ilustrate în figura 9.37. Nivelul Fermi constant dea-lungul joncțiunii determină o distribuție de sarcină spațială unică care este legată de potențialul electrostatic ϕ şi câmpul electric E prin ecuația lui

Poisson,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r} = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\left(N_D - N_A + p - n\right), \qquad (9.7.13)$$

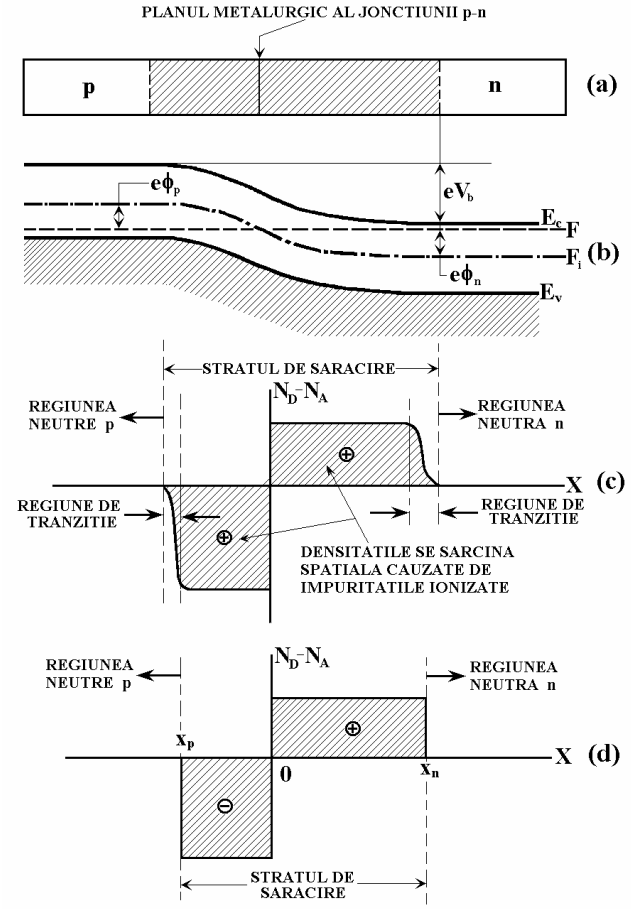


Fig.9.37. Principalele caracteristici ale unei joncțiuni p-n abrupte: (a)- joncțiunea p-n cu profil de dopare abrupt în planul metalurgic de separare a regiunilor n şi respectiv, p; (b) - diagrama energetică a unei joncțiuni p-n abrupte la echilibru termic; (c) – distribuția sarcinilor spațiale; (d) – aproximația rectangulară pentru distribuția sarcinii spațiale.

unde presupunem că toți donorii şi acceptorii sunt ionizați ($N_D = N_D^- = N_D^0$ şi $N_D = N_D^- = N_D^0$). În regiunile din exteriorul stratului de sarcină spațială se păstrează condiția de neutralitate electrică şi deci putem scrie,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=0 \qquad \text{şi} \qquad N_D-N_A+p-n=0\,. \tag{9.7.14}$$

Pentru regiunea neutră p noi vom presupune $N_D=0$ şi $p>>n$. Potențialul electrostatic care corespunde nivelului Fermi pentru regiunea neutră p este notat cu ϕ_p în figura 9.37b şi se poate obține considerând $N_D=n=0$ în (9.7.14) după ce înlocuim $p=N_A$ în (9.7.9),

$$\phi_p=-\frac{1}{q}\left(F_i-F\right)\Big|_{x\le x_p}=-\frac{k_0T}{e}\ln\frac{N_A}{n_i}\,. \tag{9.7.15}$$

In mod similar se poate obține potențialul electrostatic în raport cu nivelul Fermi, pentru regiunea n neutră,

$$\phi_n=-\frac{1}{e}\left(F_i-F\right)\Big|_{x\ge x_n}=\frac{k_0T}{e}\ln\frac{N_D}{n_i}\,. \tag{9.7.16}$$

Diferența totală de potențial electrostatic, V_b, dintre regiunile neutre p şi n la echilibru termodinamic (Fig.9.37b) poartă denumirea de ***potențial de barieră*** şi se poate scrie sub forma,

$$V_b=\phi_n-\phi_p=\frac{k_0T}{e}\ln\frac{N_AN_D}{n_i^2}\,. \tag{9.7.17}$$

De exemplu, pentru o joncțiune p-n din Si, cu $N_A=10^{18}\,cm^{-3}$, $N_D=10^{15}\,cm^{-3}$ şi $n_i=1{,}45\cdot10^{10}\,cm^{-3}$, la $T=300K$, se obține, $V_b=0{,}755V$. Dacă ne deplasăm de la stânga la dreapta (Fig.9.37c), atunci imediat după regiunea p neutră, vom întâlni mai întâi o regiune de tranziție unde sarcina spațială a acceptorilor ionizați este parțial compensată de electronii mobili, iar apoi intrăm într-o regiune complet sărăcită în purtători de sarcină liberi, unde densitatea purtătorilor de sarcină mobili este egală cu zero. Această regiune este cunoscută sub denumirea de ***strat de sărăcire*** (sau ***regiune de sarcină spațială***). Pentru o joncțiune p-n tipică din Si sau GaAs lărgimea regiunii de tranziție este mult mai îngustă decât regiunea stratului de sarcină spațială. Din aceste motive vom neglija regiunile de tranziție, iar în aceste condiții noi putem distribuția de sarcină spațială din stratul de sărăcire ca având o formă dreptunghiulară, ca în figura 9.37d, unde x_p şi x_n reprezintă lărgimile stratului de sărăcire spre regiunea p şi respectiv, n. Pentru stratul de sărăcire, unde $p=n=0$, ecuația (9.7.13) se poate scrie sub forma,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=\frac{e}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\left(N_A-N_D\right). \tag{9.7.18}$$

În continuare ne propunem să analizăm câmpul electric, potențialul de barieră şi capacitatea stratului de sărăcire în cazul când profilul concentrațional al impurităților de dopare este abrupt sau gradat

liniar:

JONCȚIUNEA p – n *ABRUPTĂ.*

În figura 9.38a este ilustrată distribuția de sarcină spațială în cazul unei joncțiuni p-n abrupte. Cum în regiunea de sarcină spațială nu există purtători de sarcină liberi rezultă a ecuația Poisson se poate scrie sub forma,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = +\frac{eN_A}{\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad \text{pentru} \quad -x_p \le x < 0; \tag{9.7.19a}$$

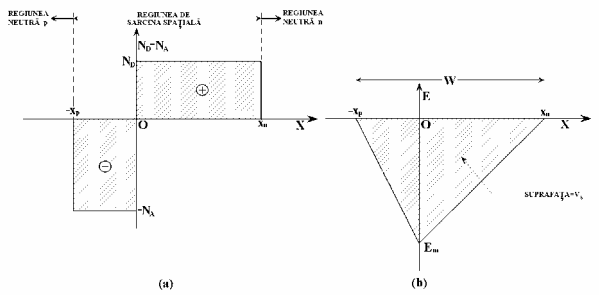


Fig.9.38. Distribuția sarcinii spațiale (a) şi a câmpului electric (b) în regiunea de sarcină spațială a unei joncțiuni p-n abrupte.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{eN_D}{\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad \text{pentru} \quad 0 < x \le x_n. \tag{9.7.19b}$$

Din condiția de neutralitate a sarcinii spațiale rezultă că sarcina spațială negativă din regiunea p trebuie să fie egală cu sarcina spațială pozitivă din regiunea n, adică,

$$N_A x_p = N_D x_n. \tag{9.7.20}$$

Lărgimea totală W a stratului de sărăcire se poate scrie sub forma,

$$W = x_p + x_n. \tag{9.7.21}$$

Dependența câmpului electric de distanța x în regiunea stratului de sărăcire este ilustrată în figura 9.8.b şi integrând ecuațiile Poisson (9.7.19a) şi (9.7.19b), rezultă,

$$E(x) = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{eN_A(x + x_p)}{\varepsilon_r\varepsilon_0}, \quad \text{pentru} \quad -x_p \le x < 0; \tag{9.7.22a}$$

$$E(x) = -E_m + \frac{eN_D x}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{eN_D}{\varepsilon_r \varepsilon_0}(x - x_n), \quad \text{pentru} \quad 0 < x \le x_n, \qquad (9.7.22b)$$

unde E_m este câmpul electric maxim în $x = 0$ şi este dat de,

$$E_m = \frac{eN_D x_n}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{eN_A x_p}{\varepsilon_r \varepsilon_0}. \qquad (9.7.23)$$

Integrând ecuațiile (9.7.22a) şi (9.7.22b) pe regiunea de sarcină spațială, rezultă potențialul de barieră sub forma,

$$V_b = \int_{-x_p}^{x_n} E(x)dx = -\int_{-x_p}^{0} E(x)dx - \int_{0}^{x_n} E(x)dx = \frac{eN_A x_p^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} + \frac{eN_D x_n^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{1}{2} E_m W. \qquad (9.7.24)$$

Prin urmare, aria triunghiului haşurat din figura 9.38b reprezintă tocmai potențialul de barieră. Din relațiile (9.7.20) şi (9.7.21) rezultă,

$$x_n = \frac{WN_A}{N_A + N_D} \quad \text{şi} \quad x_p = \frac{WN_D}{N_D + N_A}, \qquad (9.7.25)$$

şi introducând aceste relații în (9.7.24), pentru lărgimea stratului de sarcină spațială în funcție de potențialul de barieră, rezultă relația,

$$W_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{e} \cdot \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) \cdot V_b}. \qquad (9.7.26)$$

În cazul unei joncțiuni p-n abrupte din Si cu $N_D = 10^{15}\,cm^{-3}$, $N_A = 18^{18}\,cm^{-3}$, $\varepsilon_r = 11{,}7$ şi luând $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}\,C/Jm$, rezultă $W = 0.538\mu m$.

Mai sus noi am analizat joncțiunea p-n la echilibru termodinamic, în absența unei polarizări externe, iar diagrama benzilor energetice este din nou prezentată în figura 9.39a, unde se poate observa potențialul de barieră V_b şi diferența de energie potențială eV_b dintre regiunea p şi respectiv, regiunea n. Dacă acum se aplică o diferență de potențial V_F, cu polul pozitiv pe regiunea p şi cu polul negativ pe regiunea n, atunci se spune că joncțiunea este polarizată direct şi cum rezistivitatea regiunilor neutre este mult mai mare decât rezistivitatea stratului de sarcină spațială rezultă că diferența de potențial dea-lungul joncțiunii va fi $V_b - V_F$, iar bariera de potențial dintre regiunea p şi n va fi , aşa cum se arată în figura 9.39b. În condiții de polarizare directă lărgimea stratului de sarcină spațială W_F se îngustează, iar acest lucru se poate observa uşor dacă în relația (9.7.26) înlocuim pe V_b cu $(V_b - V_F)$, adică,

$$W_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e}\cdot\left(\frac{N_A+N_D}{N_AN_D}\right)\cdot(V_b - V_F)}\,. \qquad (9.7.27)$$

Dacă se aplică o diferență de potențial V_R cu polul negativ pe regiunea p şi cu polul pozitiv pe regiunea n, atunci se spune că joncțiunea este polarizată invers. În acest caz căderea de potențial de-a lungul joncțiunii p-n va fi $V_b + V_R$, iar înălțimea şi lărgimea barierei de potențial vor creşte (Fig.9.39c). În general, lărgimea barierei de potențial în funcție de tensiunea de polarizare V se poate scrie sub forma,

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e}\cdot\left(\frac{N_A+N_D}{N_AN_D}\right)\cdot(V_b \pm V)} = W_0\left(1 \pm V/V_b\right)^{1/2}, \qquad (9.7.28)$$

unde semnul „+" se consideră pentru polarizarea inversă, iar semnul „-„ corespunde polarizării directe.

CAPACITATEA DE BARIERĂ.

Variația lărgimii stratului de sărăcire în funcție de tensiunea externă va produce o variație a sarcinii totale înmagazinată în regiunea de trecere. Astfel, regiunea sărăcită în purtători de sarcină mobili, în care sunt localizate sarcinile spațiale $Q_1 = -eN_Ax_pA_j$ şi $Q_2 = +eN_Dx_nA_j$ (unde A_j este aria secțiunii joncțiunii) este echivalentă cu un capacitor electric. Sub formă generală ***capacitatea de barieră*** (pe unitatea de suprafață) a acestei regiuni se defineşte prin relația,

$$C_b = \frac{dQ}{dV_j}, \qquad (9.7.29)$$

unde $V_j = V_b \pm V$ reprezintă tensiunea totală pe joncțiune. Cum $V_b = \text{const.}$ adesea capacitatea de barieră este definită prin relația $C_b = dQ/dV$. Remarcăm faptul că C_b reprezintă o capacitate electrică diferențială, deoarece sistemul considerat este neliniar. Variațiile sarcinilor electrice din regiunile de sărăcire x_p şi x_n odată cu tensiune aplicată sunt egale în valoare absolută dar sunt de semne opuse. Aşa cum rezultă din ecuația lui Poisson, unei variații de tensiune $dV = WdE$ îi va corespunde o variație de câmp electric $dE = dQ/\varepsilon_0\varepsilon_r$, dar cum $dV = WdE = WdQ/\varepsilon_0\varepsilon_r$, rezultă că,

$$C_b \equiv \frac{dQ}{dV} = \frac{dQ}{WdQ/\varepsilon_0\varepsilon_r} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{W} = \frac{C_{b0}}{(1 \pm V/V_b)^{1/2}}, \qquad (9.7.30)$$

unde,

$$C_{b0} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{W_0}, \qquad (9.7.31)$$

reprezintă ***capacitatea de barieră*** la echilibru termodinamic. Dependența puternică a capacității de barieră de tensiunea aplicată, atât la polarizări directe cât şi inverse permite ca joncțiunea p-n să fie echivalentă cu un capacitor controlat de tensiune. Diodele de construcție specială destinate să joace rolul de capacitor controlat de tensiune se numesc diode varicap (variable capacitor-în engleză). Ele funcționează la polarizare inversă, au factor de calitate mare (pierderi mici) şi coeficient de temperatură mic.

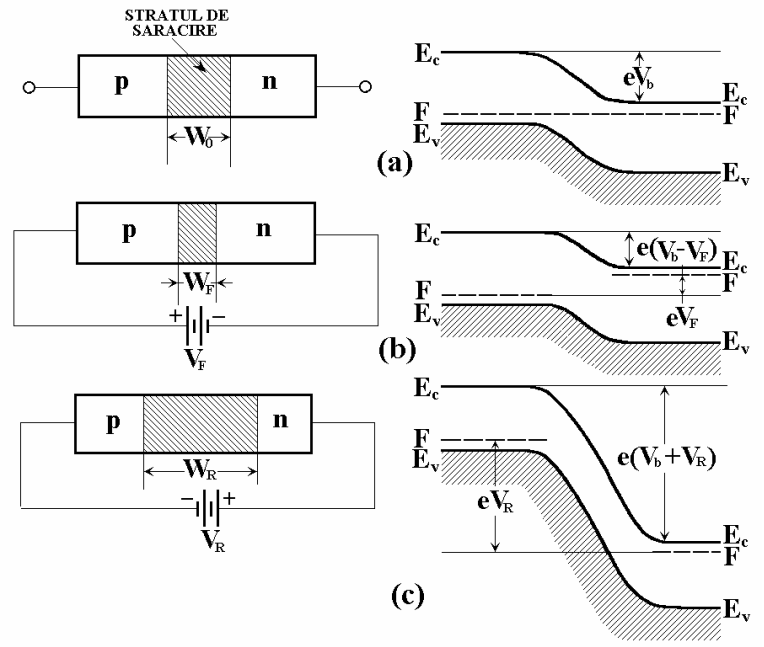


Fig.9.39. Reprezentarea schematică a stratului de sarcină spațială şi a diagramei benzilor energetice la echilibru termodinamic (a), la polarizare directă (b) şi la polarizare inversă (c).

Relația (9.7.30) se poate deduce şi din alte considerente. Într-adevăr dacă ținem cont de faptul că pentru o joncțiune cu secțiunea unitară avem $dQ = eN_D x_n = eN_A x_p$, iar din $x_n + x_p = W$ şi (9.7.28) rezultă,

$$x_n = \frac{N_A N_D}{N_A + N_D}\left(1 \pm \frac{V}{V_b}\right)^{1/2}, \qquad (9.7.32)$$

iar pentru capacitatea de barieră vom avea,

$$C_b = \frac{dQ}{dV} = eN_D \frac{dx_n}{dV} = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_r}{W}, \qquad (9.7.33)$$

aducă tocmai relația (9.7.30).

JONCȚIUNEA p – n *LINIAR GRADATĂ.*

În ipoteza că în vecinătatea suprafeței de separare a regiunilor n şi p concentrațiile impurităților variază cu distanța liniar, adică după o lege de forma,

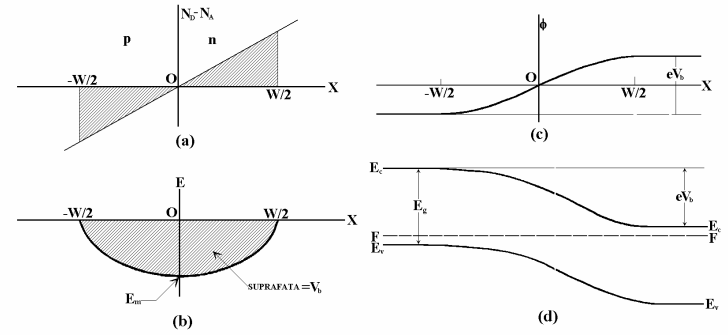


Fig.9.40. Joncțiunea p-n liniar gradată la echilibru: (a)- distribuția sarcinilor spațiale; (b) – Distribuția câmpului electric; (c) – Distribuția potențialului cu distanța; (d) – diagrama benzilor energetice.

$$N_A - N_D = ax\,, \tag{9.7.34}$$

atunci joncțiunea se numeşte liniar gradată. Constanta a este gradientul de concentrație al impurităților şi se măsoară în cm^{-4}. Dacă impuritățile din regiunea de sărăcire sunt complet ionizate, atunci densitatea de sarcină spațială se poate scrie sub forma,

$$\rho(x) = \begin{cases} eax, & \text{pentru} \quad -x_p \le x \le x_n; \\ 0, & \text{pentru} \quad x < -x_p \ \text{ si } \ x > x_n. \end{cases} \tag{9.7.35}$$

Cum a este o constantă, sarcina spațială se întinde în mod egal în ambele regiuni de sărăcire şi deci,

$$x_n = x_p = W_0/2, \tag{9.7.36}$$

unde W_0 este lărgimea totală a regiunii de sarcină spațială în absența polarizării externe. Metoda de calcul a mărimilor ce caracterizează joncțiunea (câmpul electric, lărgimea regiunii sărăcite, potențialul şi capacitatea de barieră este aceeaşi ca la joncțiunea abruptă şi ideală.
Dacă ținem cont de distribuția de sarcină spațială (9.7.35) atunci ecuația Poisson pentru acest caz se scrie sub forma,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r\varepsilon_0} = -\frac{ea}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\cdot x, \quad \text{pentru} \quad -\frac{W_0}{2} \le x \le \frac{W_0}{2} \tag{9.7.37}$$

Prin integrarea acestei ecuații, se obține expresia câmpului electric sub forma,

$$E(x) = eax^2 / 2\varepsilon_r\varepsilon_0 + A_1 , \tag{9.7.38}$$

şi ținând cont de condițiile la limită $E(-W_0/2) = E(W_0^2/2) = 0$, rezultă, $A_1 = -eaW_0 / 8\varepsilon_r\varepsilon_0$ şi deci,

$$E(x) = E_m \cdot \left[1 - \frac{x^2}{(W_0/2)^2} \right], \tag{9.7.39}$$

unde $E_m = E(0) = -eaW_0^2 / 8\varepsilon_r\varepsilon_0$ este intensitatea maximă a câmpului electric, localizată la interfața regiunilor n şi p sărăcite (Fig.9.40b).

Prin integrarea ecuației (9.7.39) se obține potențialul de barieră,

$$\phi(x) = -E_m x + E_m \frac{x^3}{3(W_0/2)^2} + A_2 . \tag{9.7.40}$$

Dacă se ia drept referință a potențialului valoarea corespunzătoare interfeței $x = 0$, adică $\phi(0) = 0$, atunci $A_2 = 0$ şi ultima relație devine,

$$\phi(x) = -E_m \left[x - \frac{x^3}{3(W_0/2)^2} \right], \tag{9.7.41}$$

care este reprezentată în figura 9.40c. Căderile de potențial pe regiunile p şi n vor fi,

$$\phi_p = \phi(-W_0/2) = \frac{W_0 E_m}{3} \quad \text{şi} \quad \phi_n = \phi(W_0/2) = -\frac{E_m W_0}{3}, \tag{9.7.42}$$

iar potențialul de barieră va fi,

$$V_b = \phi_n - \phi_p = -\frac{2E_m W_0}{3} = \frac{eaW_0^3}{12\varepsilon_r\varepsilon_0}, \tag{9.7.43}$$

Când se aplică o polarizare directă sau inversă unei joncțiuni liniar gradate atât lărgimea stratului de sarcină spațială cât şi diagrama benzilor energetice se vor modifica la fel ca în cazul joncțiunii p-n abrupte (Fig.9.39). Aşa cum rezultă din (9.7.43), în absența polarizării externe, lărgimea stratului de sărăcire pentru o joncțiune p-n liniar gradată este dată de relația,

$$W_0 = \left(\frac{12\varepsilon_r\varepsilon_0}{ea} V_b \right)^{1/3}, \tag{9.7.44}$$

iar în prezența polarizării va fi,

$$W = \left(\frac{12\varepsilon_r\varepsilon_0}{ea} V_b \right)^{1/3} \cdot \left(1 \pm \frac{V}{V_b} \right)^{1/3} = W_0 \left(1 \pm \frac{V}{V_b} \right)^{1/3} \tag{9.7.45}$$

unde semnul ´´+´´ corespunde polarizării inverse, iar semnul ´´-´´, polarizării directe.

Pentru capacitatea de barieră a unei joncțiuni liniar gradate din relațiile (9.7.30 şi (9.7.45) rezultă,

$$C_b = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{W} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{W_0} \cdot \frac{1}{(1 \pm V/V_b)^{1/3}} = \frac{C_{b0}}{(1 \pm V/V_b)^{1/3}} . \qquad (9.7.46)$$

În general, capacitatea de barieră a joncțiunilor gradate este mai mică decât a celor abrupte şi din aceste motive ele sunt utilizate în special la frecvențe înalte. Aproximația de joncțiune gradată se aplică diodelor fabricate prin difuziune şi dopare în timpul tragerii. În cazul diodelor fabricate prin creştere epitaxială, rămâne valabilă aproximația de joncțiune abruptă.

B.CARACTERISTICILE CURENT-TENSIUNE ALE JONCȚIUNII $p-n$.

În continuare ne propunem să prezentăm modelul lui Shockley pentru caracteristicile curent-tensiune ale unei joncțiuni p-n ideale. Acest model are la bază următoarele ipoteze simplificatoare:

1) joncțiunea p-n este abruptă, adică stratul de sărăcire are limite abrupte iar regiunile de semiconductor până la contactele electrice sunt neutre;
2) lărgimea regiunii sărăcite este foarte mică în raport cu lungimile de difuziune ale purtătorilor de sarcină minoritari $(W << L_n, L_p)$, astfel că se pot neglija procesele de generare şi recombinare din această regiune;
3) concentrațiile purtătorilor de sarcină minoritari de la limitele stratului de sărăcire sunt legate între ele prin căderea de potențial electrostatic de-a lungul stratului de sărăcire;
4) se consideră nivele mici de injecție ale purtătorilor de sarcină minoritari, adică concentrațiile purtătorilor de sarcină minoritari injectați sunt mult mai mici decât concentrațiile purtătorilor de sarcină majoritari, adică concentrațiile purtătorilor de sarcină majoritari din regiunile neutre nu sunt practic perturbate;
5) se neglijează fenomenele de recombinare la suprafață.

Aşa cum se ştie, la echilibru termic concentrațiile purtătorilor de sarcină majoritari sunt practic egale cu concentrațiile impurităților cu care este dopat semiconductorul. În continuare vom utiliza indicii n şi p pentru a specifica tipul de conducție al semiconductorului iar prin indicele o vom indica condiția de echilibru termodinamic. Astfel prin $n_{no} = N_D$ şi n_{po} vom nota concentrația electronilor din semiconductorul de tip n (concentrația purtătorilor de sarcină majoritari) şi respectiv, concentrația electronilor din semiconductorul de tip p (concentrația purtătorilor de sarcină minoritari) la echilibru termodinamic. În mod similar, cu $p_{no} = N_A$ şi p_{po} se vor nota concentrațiile golurilor din regiunea n şi respectiv p la echilibru. Expresia potențialului de barieră, aşa cum rezultă din relația (9.7.17) se poate scrie sub forma,

$$V_b = \frac{k_0 T}{e} \ln \frac{p_{po} n_{no}}{n_i^2} = \frac{k_0 T}{e} \ln \frac{n_{no}}{n_{po}} . \qquad (9.7.47)$$

unde s-a utilizat legea acțiunii maselor $p_{po}n_{po} = n_i^2$. Din ecuația (9.7.47) rezultă,

$$n_{no} = p_{no}e^{eV_b/k_0T}, \tag{9.7.48}$$

şi în mod similar obținem,

$$p_{po} = p_{no}e^{eV_b/k_0T}. \tag{9.7.49}$$

Aşa cum se poate observa din relațiile (9.7.48) şi (9.7.49) concentrațiile electronilor şi golurilor de la cele două limite ale stratului de sărăcire sunt legate între ele prin potențialul de barieră la echilibru termodinamic. Este rezonabil să presupunem că relații similare sunt satisfăcute atunci când diferența de potențial electrostatic este modificată prin aplicarea din exterior a unei polarizări directe sau inverse. Astfel, în cazul unei polarizări directe, bariera de potențial va fi $V_b - V_F$, iar în cazul polarizării inverse va fi $V_b + V_R$, astfel că relația (9.7.48) va deveni,

$$n_n = n_p e^{e(V_b - V)/K_0T}, \tag{9.7.50}$$

unde n_n şi n_p sunt concentrațiile electronilor de neechilibru la limitele stratului de sărăcire dinspre regiunea n şi respectiv p a joncțiunii. Tensiune V din (9.7.50) are semnul „+" la polarizare directă şi semnul „-" la polarizare inversă. La nivele slabe de injecție, când concentrațiile purtătorilor de sarcină sunt mult mai mici decât concentrațiile purtătorilor de sarcină majoritari (adică $n_n \cong n_{no}$ şi $p_p \cong p_{po}$) din (9.7.48) şi (9.7.50) rezultă,

$$n_p(x)\big|_{x=-x_p} = n_{po}e^{eV/k_0T}, \tag{9.7.51}$$

sau

$$\left[n_p(x) - n_{po}\right]_{x=-x_p} = n_{po}e^{eV/k_0T}. \tag{9.7.52}$$

În mod similar vom avea,

$$p_n(x)\big|_{x=x_n} = p_{no}e^{eV/k_0T}, \tag{9.7.53}$$

şi,

$$\left[p_n(x) - p_{no}\right]_{x=x_n} = p_{no}e^{eV/K_0T}. \tag{9.7.54}$$

În figura 9.41 sunt ilustrate diagrama benzilor energetice şi concentraţiile purtătorilor de sarcină în cazul unei joncţiuni p-n ideale atât în condiţii de polarizare directă cât şi inversă. Se poate observa faptul că la frontierele regiunii de sărăcire ($-x_p$ şi x_n) concentraţiile purtătorilor de sarcină minoritari cresc considerabil a polarizare directă în comparaţie în comparaţie cu concentraţiile la

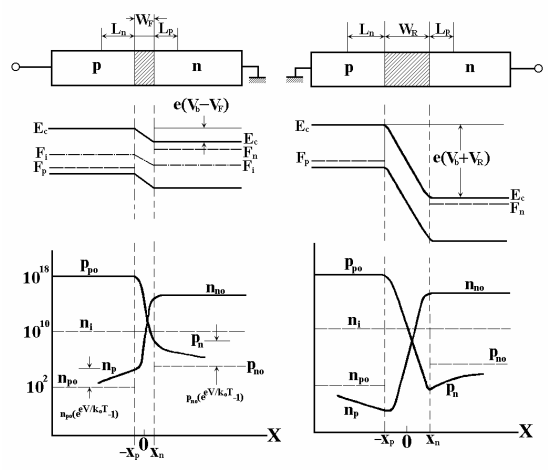


Fig.9.41. Stratul de sărăcire, diagrama energetică şi distribuţia purtătorilor de sarcină într-o joncţiune p-n polarizată direct (a) şi invers (b).

echilibru termodinamic în timp ce la polarizare inversă scad. Ecuaţiile (9.7.51) şi (9.7.53) definesc concentraţiile purtătorilor de sarcină minoritari la limitele regiunii de sărăcire şi ele constituie condiţiile la limită pentru calcularea caracteristicilor curent tensiune ale joncţiunii p-n ideale.

$$\frac{d^2p_n}{dx^2}-\frac{p_n-p_{no}}{D_p\tau_p}=0 \quad \text{şi} \quad \frac{d^2n_p}{dx^2}-\frac{n_p-n_{po}}{D_n\tau_n}=0\,, \tag{9.7.55}$$

iar soluţiile acestor ecuaţii, cu condiţiile la limită,

$$p_n(x)-p_{no}\big|_{x=x_n}=p_{no}\left(e^{eV/k_0T}-1\right) \quad \text{şi} \quad p_n(x)-p_{no}\big|_{x\to\infty}=0\,, \tag{9.7.56}$$

pentru regiunea n şi,

$$n_p(x)-n_{po}\big|_{x=-x_p}=n_{po}\left(e^{eV/k_0T}-1\right) \quad \text{şi} \quad n_p(x)-n_{po}\big|_{x\to-\infty}=0\,, \tag{9.7.57}$$

pentru regiunea p, se pot scrie sub forma,

$$p_n(x)-p_{no}=p_{no}\left(e^{eV/k_0T}-1\right)\cdot e^{-(x-x_n)/L_n};$$
$$n_p(x)-n_{po}=n_{po}\left(e^{eV/k_0T}-1\right)\cdot e^{(x+x_p)/L_p}. \qquad (9.7.58)$$

unde $L_n=\sqrt{D_n\tau_n}$ şi $L_p=\sqrt{D_p\tau_p}$ sunt lungimile de difuziune ale purtătorilor de sarcină minoritari. Concentrațiile purtătorilor de sarcină minoritari (9.7.58) sunt ilustrate în figura 9.42 atât la polarizare directă cât şi inversă. Curenții de difuzie a electronilor şi golurilor la limitele regiunii de sarcină spațială se pot exprima prin relațiile,

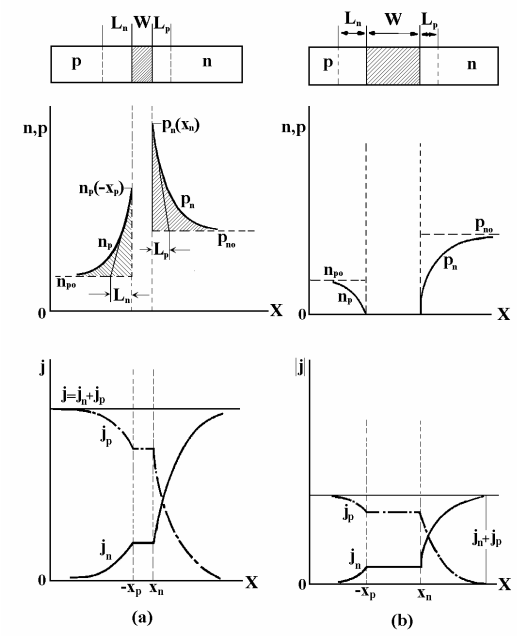


Fig.9.42. Injecția purtătorilor de sarcină minoritari şi curenții de difuzie a electronilor şi golurilor în joncțiunea p-n la polarizare directă (a) şi la polarizare inversă (b).

$$j_n(-x_p)=eD_n\left.\frac{dn_p}{dx}\right|_{x=-x_p}=\frac{eD_nn_{po}}{L_n}\left(e^{eV/K_0T}-1\right);$$
$$j_p(x_n)=eD_p\left.\frac{dp_n}{dx}\right|_{x=x_n}=\frac{eD_pp_{no}}{L_p}\left(e^{eV/K_0T}-1\right). \qquad (9.7.59)$$

Aşa cum se poate observa din figura 9.42, la polarizare directă, curentul de goluri scade exponențial

în regiunea neutră n, iar curentul de electroni scade exponențial în regiunea neutră p. Curentul total care trece prin joncțiune este constant în orice punct al joncțiunii şi se poate calcula prin sumarea relațiilor din (9.7.59),

$$j = j_p(x_n) + j_n(-x_p) = \left(\frac{eD_p p_{no}}{L_p} + \frac{eD_n n_{po}}{L_n} \right) \cdot \left(e^{eV/k_0T} - 1 \right) = j_s \left(e^{eV/k_0T} - 1 \right), \qquad (9.7.60)$$

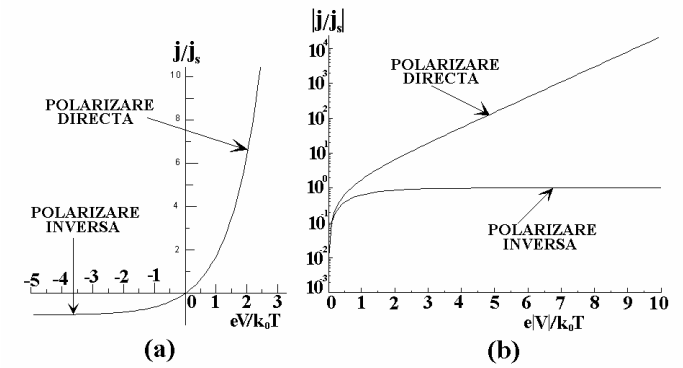


Fig.9.43. Caracteristica curent-tensiune ideală a unei joncțiuni p-n: (a) in reprezentare liniară; (b) în reprezentare semilogaritmică.

unde j_s este ***curentul de saturație*** sau ***curentul invers*** al joncțiunii. Ecuația (9.7.60) reprezintă ecuația diodei ideale şi este ilustrată în figura 9.43 atât în coordonate carteziene cât şi în coordonate semilogaritmice. La polarizare directă („+" pe regiunea p), pentru $V \geq 3k_0T$, rata de creştere a curentului, aşa cum se poate observa din figura 9.43b, este constantă şi la fiecare decadă de creştere a curentului variația tensiunii pe joncțiune este de aproximativ $60mV$. La polarizare inversă curentul prin joncțiunea p-n se saturează la $-j_s$. Prin urmare, caracteristica curent-tensiune statică a unei joncțiuni p-n ideale reprezintă o exponențială la polarizări directe şi o dreaptă paralelă cu abscisa la polarizări inverse (Fig.9.43), adică,

$$j = j_s \left(e^{eV/k_0T} - 1 \right) = \begin{cases} j_s e^{eV/k_0T}, & \text{pentru } V = V_F > 0{,}1V; \\ -j_s, & \text{pentru } V = V_R < -0{,}1V. \end{cases} \qquad (9.7.61)$$

Un parametru util ce caracterizează funcționarea diodei în diferite scheme este ***rezistența diferențială*** de semnal mic, în regim variabil lent în timp. Pentru a defini acest parametru să considerăm un punct pe caracteristica statică având coordonatele (V_P, j_P), iar rezistența diferențială se defineşte prin relația,

$$r_d = \left(\frac{dj}{dV}\right)\Big|_{V=V_p} = \frac{k_0 T}{e}\cdot\frac{1}{j+j_s} = \frac{k_0 T}{e j_s}\exp\left(-\frac{eV}{k_0 T}\right) = r_d(V)\,. \qquad (9.7.62)$$

Adesea se operează cu conductanța diferențială $g_d = r_d^{-1}$. Atât r_d cât şi g_d depind de tensiunea aplicată. La polarizări inverse r_d are valori mici $(10 \div 500\Omega)$ în timp ce la polarizări inverse are valori mari şi nu variază cu tensiunea.

Trebuie subliniată dependența puternică a curentului invers j_s de temperatură. Utilizând expresiile, $p_{no} = n_i^2 / n_{no}$ şi $n_{po} = n_i^2 / p_{po}$, atunci din (9.7.60) rezultă,

$$j_s = e\left(\frac{p_{no}D_p}{L_p} + \frac{n_{po}D_n}{L_n}\right) = en_i^2\left(\frac{D_p}{n_{no}L_p} + \frac{D_n}{p_{po}L_n}\right) = C_1 T^3 e^{-E_g/k_0 T}\,, \qquad (9.7.63)$$

unde C_1 este o constantă care depinde slab de temperatură prin intermediul mărimilor D_n, D_p, τ_n şi τ_p.

C.FENOMENE DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN JONCȚIUNEA $p-n$.

Ecuația joncțiunii p-n ideale (9.7.60) descrie destul de bine caracteristicile curent-tensiune numai pentru joncțiunile p-n din Ge şi la densități ale curenților destul de slabe. Pentru joncțiunile din Si sau GaAs ecuația (9.7.60) poate descrie numai calitativ caracteristicile curent-tensiune deoarece curenții de generare şi recombinare din regiunea de sarcină spațială pot avea o pondere importantă. Prin urmare caracteristicile curent tensiune experimentale pot avea o serie de abateri de la modelul ideal Shockley, iar abaterea de la cazul ideal poate fi cauzată de următoarele efecte:

- recombinarea la suprafață;
- generarea şi recombinarea purtătorilor de sarcină în regiunea de sarcină spațială;
- tranziții prin efect tunel ale purtătorilor de sarcină între anumite stări din banda interzisă;
- nivel mare de injecție chiar la polarizări directe mici;
- influența rezistenței serie;
- apariția fenomenelor de multiplicare în avalanşă.

FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ.

Stările de suprafață pot duce la apariția sarcinilor de suprafață şi deci la curbarea benzilor energetice în regiunea suprafeței. Prin urmare pot apare aşa numitele ***canale de suprafață*** sau ***straturi de sărăcire*** în regiunea suprafeței. Apariția unor astfel de canale va perturba regiunea de sarcină spațială a joncțiunii şi vor apare curenți de scurgere la suprafață, care scurtcircuitează joncțiunea p-n.

CURENȚII DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN JONCTIUNEA p-n POLARIZATĂ INVERS.

În condiții de echilibru termodinamic, în vecinătatea oricărui punct din interiorul joncțiunii are loc un proces continuu de generare a perechilor electron-gol, care în absența polarizării externe se recombină şi deci nu va apare un curent electric. Dacă însă joncțiunea p-n este polarizată invers atunci perechile electron-gol generate vor fi separate în câmpul electric din regiunea de sarcină spațială, iar probabilitatea lor de a se recombina va scădea. Acesta este mecanismul de bază care determină producerea tuturor tipurilor de curenți inverşi în joncțiunile p-n. Diversele componente ale curentului invers se deosebe3sc între ele doar prin locul unde au fost generate perechile electron-gol.

Dacă perechile electron-gol sunt generate în regiunea de sarcină spațială, atunci curentul invers care rezultă se numeşte ***curent invers de generare***. Dacă perechile electron gol sunt generate în regiunile neutre ale joncțiunii atunci purtătorii de sarcină difuzează spre stratul de sarcină spațială a joncțiunii polarizate invers dând naştere unui curent invers care poartă denumirea de ***curent de difuzie***. Să analizăm separat aceste componente.

Curentul de generare în regiunea de sarcină spațială. În regiunea de sarcină spațială, la tensiuni de polarizare inversă $eV >> k_0T$, concentrațiile purtătorilor de sarcină sunt mult reduse sub valoarea de echilibru deoarece câmpul electric din stratul de sarcină spațială a crescut mult peste valoarea sa de echilibru prin tensiunea inversă aplicată şi deci golurile libere vor fi accelerate spre regiunea p iar electronii spre regiunea n. Din cauza scăderii concentrației purtătorilor de sarcină liberi ponderea celor patru procese de generare- recombinare, analizate în §9.5, se va modifica, rămânând mai importante numai procesele de emisie pentru electroni şi goluri. Procesele de recombinare sunt neglijabile deoarece rata de recombinare este proporțională cu concentrația purtătorilor de sarcină liberi care este foarte mică. În acest caz dacă se ține cont de faptul că în regiunea de sarcină spațială concentrațiile purtătorilor de sarcină sunt foarte mici, adică $n,p << n_i$, atunci viteza de generare a perechilor electron-gol (9.5.38) se poate scrie sub forma,

$$U = -\frac{\sigma_n\sigma_p < v > N_T n_i}{\sigma_n \exp\left(\frac{E_T - F_i}{k_0T}\right) + \sigma_p \exp\left(\frac{F_i - E_T}{k_0T}\right)} = -\frac{n_i}{\tau_0}, \qquad (9.7.64)$$

unde τ_0 se defineşte ca fiind ***timpul de viață efectiv*** din regiunea da sarcină spațială a joncțiunii p-n, polarizate invers. Să presupunem că $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$ şi deci,

$$U = -\frac{n_i < v > N_T\sigma}{2\cosh\left(\frac{F_i - E_T}{k_0T}\right)} = -\frac{n_i}{\tau_0}, \qquad (9.7.65)$$

de unde rezultă,

$$\tau_0 = \frac{2}{< v > N_T \sigma} \cosh\left(\frac{F_i - E_T}{k_0 T}\right). \tag{9.7.66}$$

Dacă S este secțiunea transversală a joncțiunii p-n, atunci volumul regiunii de sarcină spațială va fi SW_R, iar numărul total al perechilor electron-gol generate în unitatea de timp va fi $SW_R|U|$ şi deci curentul de generare se poate scrie sub forma,

$$I_{gen} = e|U|SW_R = \frac{en_i W_R S}{\tau_0}, \tag{9.7.67}$$

sau,

$$I_{gen} \cong \begin{cases} (V_b + V)^{1/2}, & \text{pentru jonctiunea abrupta;} \\ (V_b + V)^{1/3}, & \text{pentru jonctiunea gradata.} \end{cases} \tag{9.7.68}$$

Curentul de generare în regiunile neutre. În regiunile neutre nu există un câmp electric important şi deci purtătorii de sarcină se vor deplasa numai prin mecanismul difuziei. Dacă perechile electron-gol sunt generate în regiunea n din vecinătatea stratului de sarcină spațială, atunci golurile care ajung prin difuziune în regiunea stratului de sărăcire vor fi accelerate de câmpul intens din acest strat spre regiunea p. La fel electronii din regiunea p, care ajung prin difuziune spre stratul de sărăcire sunt accelerați spre regiunea n. Aceste componente ale curentului formează ***curentul de difuzie***.

Pentru a evalua rata netă de generare a golurilor în regiunea neutră n vom folosi expresia,

$$U_p = \sigma_p < v > N_T (p_n - p_{no}), \tag{9.7.69}$$

unde p_{no} este concentrația golurilor din regiunea n departe de stratul de sarcină spațială, iar p_n este concentrația golurilor în imediata apropiere a stratului de sărăcire. Cum $p_n << p_{no}$, rezultă că,

$$U_p = -\frac{p_{no}}{\tau_p} \tag{9.7.70}$$

unde,

$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p < v > N_T}, \tag{9.7.71}$$

este timpul de viață al golurilor în regiunea neutră n a joncțiunii. În mod similar. În mod similar, pentru electroni putem scrie,

$$U_n = -\frac{n_{po}}{\tau_n}. \tag{9.7.72}$$

La formarea curentului de goluri generate vor participa numai golurile aflate la o distanță $\leq L_p$ fată de stratul de sărăcire. Astfel, pentru curentul de goluri putem scrie,

$$I_{dif,p} = e\left|U_p\right| \cdot \left(L_p S\right) = eS\frac{p_{no}L_p}{\tau_p} = eS\frac{n_i^2}{N_D} \cdot \frac{L_p}{\tau_p}, \tag{9.7.73}$$

unde s-a ținut cont de relația $p_{no}N_D = n_i^2$ pentru regiunea neutră n. În mod similar, pentru curentul de difuziune al electronilor din regiunea neutră p, putem scrie,

$$I_{dif,n} = e\left|U_n\right| \cdot \left(L_n S\right) = eS\frac{n_{po}L_n}{\tau_n} = eS\frac{n_i^2}{N_A} \cdot \frac{L_n}{\tau_n}. \tag{9.7.74}$$

Prin urmare, pentru curentul invers total, dacă se tine cont de expresiile (9.7.67), (9.7.73) şi (9.7.74) se obține expresia,

$$I_s = eS\left[\frac{n_i^2}{N_D} \cdot \frac{L_p}{\tau_p} + \frac{n_i^2}{N_A} \cdot \frac{L_n}{\tau_n} + \frac{n_i W_R}{\tau_0}\right], \tag{9.7.75}$$

iar raportul dintre componenta de difuziune şi de generare a curentului de goluri este dată de relația,

$$\frac{I_{dif,p}}{I_{gen,p}} = \frac{n_i}{N_D} \cdot \frac{\tau_0}{\tau_p} \cdot \frac{L_p}{W_R}. \tag{9.7.76}$$

CURENȚII DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN JONCȚIUNEA p-n POLARIZATĂ DIRECT.

Dacă joncțiunea p-n este polarizată direct atunci potențialul electrostatic total pe regiunea stratului de sarcină spațială scade. La echilibru termodinamic curentul de difuziune este egal cu cel de drift pentru fiecare tip de purtători de sarcină. Deoarece, la polarizare directă, variația totală a potențialului electrostatic scade, şi odată cu ea şi câmpul electric din regiunea de sarcină spațială, rezultă că şi componentele de drift pentru fiecare tip de purtători de sarcină se vor reduce. Echilibrul dintre contribuția difuziei şi a driftului va fi perturbat şi va rezulta un curent net prin joncțiune. Trebuie observat faptul că deşi variația de potențial de-a lungul joncțiunii se reduce ea nu dispare total şi deci va rămâne un câmp electric orientat de la regiunea n spre regiunea p. Astfel, prin joncțiune va curge un curent în sens opus câmpului electric din regiunea de sarcină spațială datorită gradientului extrem de mare al concentrației purtătorilor de sarcină din imediata vecinătate a stratului de sărăcire.

La polarizare directă electronii în exces sunt împinşi spre regiunea p, iar golurile spre regiunea n. Astfel, rezultă că atât concentrațiile electronilor cât şi concentrațiile golurilor vor fi mai mari decât

valorile lor de echilibru şi deci produsul $np > n_i^2$ în toate regiunile semiconductorului. Prin urmare, în condiția de injecție, concentrația purtătorilor e sarcină tinde să revină la echilibru termodinamic prin recombinare. În regim staționar, electronii şi golurile care dispar prin recombinare sunt înlocuite de electronii şi golurile injectate din conacele ohmice ale regiunii n şi respectiv, p. Astfel, curentul direct este determinat de recombinarea perechilor electron-gol în timp ce curentul invers este cauzat de generarea perechilor electron-gol în diferite regiuni ale joncțiunii. Valoarea curentului direct se poate găsi cu ajutorul vitezelor de recombinare în diferite regiuni ale joncțiunii. Curentul direct este format din trei componente:

- curentul cauzat de electronii care se recombină cu golurile aflate în regiunea neutră n;
- curentul cauzat de golurile care se recombină cu electronii aflați în regiunea neutră p;
- curentul de recombinare a electronilor şi golurilor în regiunea de sarcină spațială.

Primele două componente, la fel ca în cazul polarizării inverse, se numesc ***componente de difuzie***, iar ultima componentă se numeşte ***curent de recombinare***.

Fluxul de electroni, care trece în unitatea de timp prin secțiunea transversală S a joncțiunii în regiunea neutră p prin planul $x = -x_p$ este dat de,

$$F_n = -S \cdot D_n \left.\frac{dn_p}{dx}\right|_{x=x_p} = D_n \frac{n_p(-x_p) - n_{po}}{L_n} \cdot S = \frac{n_p(-x_p) - n_{po}}{\tau_n} \cdot (L_n S). \qquad (9.7.77)$$

Primul factor din ultima expresie (9.7.77) reprezintă concentrația electronilor injectați care se recombină în unitatea de volum a regiunii neutre p. Deoarece în regiunea p concentrația golurilor este mare, procesele de recombinare vor fi intense şi practic toți electronii injectați se recombină cu golurile pe distanța unei lungimi de difuziune L_n. Ținând cont că,

$$n_p(-x_p) - n_{po} = n_{po}\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right) - 1\right], \qquad (9.7.78)$$

pentru curentul de recombinare a electronilor injectați în regiunea p, se poate scrie imediat expresia,

$$I_{dif,n} = S\frac{en_{po}L_n}{\tau_n}\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right) - 1\right]. \qquad (9.7.79)$$

În mod similar, pentru curentul de recombinare a golurilor injectate în regiunea neutră n, se obține expresia,

$$I_{dif,p} = S\frac{ep_{no}L_p}{\tau_p}\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right) - 1\right]. \qquad (9.7.80)$$

Să analizam, mai departe, curentul de recombinare în regiunea de sarcină spațială. Dacă este satisfăcută condiția de cvasiechilibru, atunci, în vecinătatea fiecărui punct din regiunea de sarcină spațială este satisfăcută relația,

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{eV}{k_0 T}\right), \tag{9.7.81}$$

iar viteza de recombinare (9.5.38) va avea forma,

$$U = \frac{\sigma_n \sigma_p < v > N_T n_i^2 \left[\exp(eV/k_0 T) - 1\right]}{\sigma_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_T - F_i}{k_0 T}\right)\right] + \sigma_p \left[p + n_i \exp\left(\frac{F_i - E_t}{k_0 T}\right)\right]}. \tag{9.7.82}$$

Viteza de recombinare este maximă când expresia $n\sigma_n + p\sigma_p$ este minimă şi, ținând cont de (9.7.81), pentru concentrațiile purtătorilor de sarcină se obține,

$$m_{max} = n_i \sqrt{\frac{\sigma_p}{\sigma_n}} \exp\left(\frac{eV}{2k_0 T}\right); \quad p_{max} = n_i \sqrt{\frac{\sigma_n}{\sigma_p}} \exp\left(\frac{ev}{2k_0 T}\right), \tag{9.7.83}$$

şi deci, viteza maximă de recombinare va fi,

$$U_{max} = \frac{\sigma_n \sigma_p < v > N_T n_i \left[\exp(eV/k_0 T) - 1\right]}{2\sqrt{\sigma_n \sigma_p} \exp\left(\frac{eV}{2k_0 T}\right) + \sigma_n \exp\left(\frac{E_T - F_i}{k_0 T}\right) + \sigma_p \exp\left(\frac{F_i - E_T}{k_0 T}\right)} \tag{9.7.84}$$

În ipoteza că $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$, $E_T = F_i$ şi $eV >> k_0 T$, rezultă imediat,

$$U_{max} = \frac{1}{2} < v > \sigma N_T n_i \exp\left(\frac{eV}{2k_0 T}\right). \tag{9.7.85}$$

Curentul total de recombinare în regiunea de sarcină spațială se poate scrie sub forma,

$$I_{rec} = S \int_{-x_p}^{x_n} eU_{max} dx = \frac{eW_F S}{2} < v > \sigma N_T n_i \exp\left(\frac{eV}{2k_0 T}\right). \tag{9.7.86}$$

Remarcăm faptul că, la fel ca în cazul curentului de generare la polarizare inversă, curentul de recombinare în regiunea de sarcină spațială a joncțiunii p-n când este polarizată direct, este proporțional cu concentrația intrinsecă.

Curentul total care trece prin joncțiune la polarizare directă, în cazul când $eV > 3k_0 T$ se obține adunând expresiile (9.7.75) şi (9.7.86),

$$I = eS\left[\left(\frac{L_p}{\tau_p}\cdot\frac{n_i^2}{N_D}+\frac{L_n}{\tau_n}\cdot\frac{n_i^2}{N_A}\right)\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right)+\sigma<v>N_T n_i\frac{W_F}{2}\exp\left(\frac{eV}{2k_0T}\right)\right]. \quad (9.7.87)$$

Rezultatele experimentale sunt descrise de o lege de forma,

$$I \cong \exp\left(\frac{ev}{mk_0T}\right), \quad (9\text{-}7\text{-}88)$$

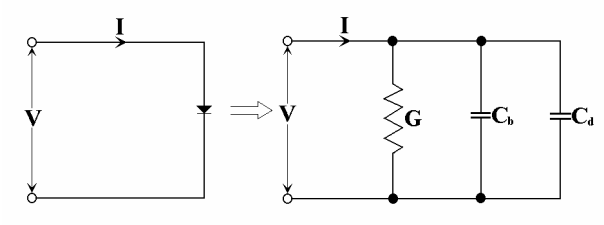


Fig.9.44. Circuitul echivalent al joncțiunii p-n ideale la semnal mic.

unde constanta m=2 în cazul când predomină curentul de recombinare în regiunea de sarcină spațială şi m=1 când predomină curentul de difuziune , adică curentul de recombinare a purtătorilor de sarcină injectați în regiunile neutre n şi p. Dacă aceşti curenți sunt comparabili ca mărime atunci constanta m este cuprinsă între 1 şi 2.

D.CAPACITATEA DE DIFUZIE.

La polarizare directă are loc o acumulare de purtători de sarcină minoritari în exces în regiunile din imediata vecinătate a regiunii sărăcite. Prin urmare, în cazul polarizării directe, pe lângă capacitatea de barieră apare şi o capacitate de difuziune, C_d, cauzată de purtătorii de sarcină în exces injectați în regiunile neutre. Sarcina determinată de purtătorii de sarcină minoritari injectați pe unitatea de secțiune a regiunii n se poate găsi prin integrarea concentrației golurilor în exces din relația (9.7.58) pe toată lungimea l_n a regiunii n, adică,

$$Q_p = e\int_{x_n}^{l_n}[p_n(x)-p_{no}]dx = ep_{no}\left(e^{eV/k_0T}-1\right)\cdot\int_{x_n}^{l_n}e^{-(x-x_n)/L_p}dx. \quad (9.7.89)$$

Având în vedere că $l_n >> L_p$ se poate considera că $l_n \to \infty$ şi atunci se obține,

$$Q_p = ep_{no}L_p\left(e^{eV/k_0T}-1\right),$$

iar capacitatea de difuzie a golurilor acumulate în regiunea neutră n se poate obține prin utilizarea

relației de definiție,

$$C_{dp} = S \cdot \frac{dQ_p}{dV} = \frac{A_j e^2 L_p p_{no}}{k_0 T} \cdot e^{eV/k_0 T}, \tag{9.7.90}$$

unde S este aria secțiunii joncțiunii p-n. În mod similar, pentru capacitatea de difuzie a electronilor, acumulați în regiunea neutră p, se obține relația,

$$C_{dn} = \frac{S e^2 L_n n_{po}}{k_0 T} \cdot e^{eV/k_0 T}. \tag{9.7.91}$$

Aşa cum rezultă din (9.7.60),

$$e^{eV/k_0 T} = \left(1 + \frac{j}{j_s}\right), \tag{9.7.92}$$

şi ținând cont de (9.7.90) şi (9.7.91), pentru capacitatea de difuzie a joncțiunii p-n se obține expresia,

$$C_d = C_{dn} + C_{dp} = \frac{S e^2 (L_n n_{no} + L_p p_{no})}{k_0 T} \cdot \left(1 + \frac{j}{j_s}\right). \tag{9.7.93}$$

În multe situații practice noi preferăm să reprezentăm joncțiunea p-n printr-un circuit echivalent. Din acest punct de vedere, pe lângă capacitatea de difuzie şi capacitatea de barieră noi trebuie să ținem cont şi de conductanța joncțiunii pentru a lua în considerație curentul care trece prin dispozitiv. În cazul unei joncțiuni p-n ideale conductanța se poate calcula cu ajutorul relației (9.7.60),

$$G = S \frac{dj}{dV} = \frac{eS}{k_0 T} j_s e^{eV/k_0 T} = \frac{eS}{k_0 T}(j + j_s). \tag{9.7.94}$$

Circuitul echivalent al unei diode ideale este ilustrat în figura 9.44, unde C_b este capacitatea de barieră totală (adică relația (9.7.30) înmulțită cu A_j). Comportarea diodei ideale la semnale sinusoidale de amplitudine mică când este polarizată cu o tensiune constantă este descrisă destul de bine de circuitul echivalent din figura 9.44. Din aceste motive acest circuit este cunoscut şi sub denumirea de ***circuitul echivalent al diodei la semnal mic***.

9.8. INJECȚIA DUBLĂ ÎN SEMICONDUCTORI.

A. CONSIDERAȚII GENERALE.

Injecția purtătorilor de sarcină în semiconductori joacă un rol important atât în ce priveşte realizarea a numeroase tipuri de dispozitive electronice cât şi pentru determinarea parametrilor de material. În general, prin injecția purtătorilor de sarcină în semiconductori se înțelege crearea de concentrații suplimentare de purtători de sarcină fața de ceea ce există, la echilibru termodinamic, în semiconductor. Astfel, orice factor extern (radiațiile externe, temperatura, radiația luminoasă, etc.) care poate determina excitarea electronilor din banda de valență (sau de pe centrii de localizare) în banda de conducție poate constitui o sursă de injecție a purtătorilor de sarcină. Fenomenul în urma căruia se realizează atât injecția electronilor cât şi injecția golurilor în semiconductor poartă denumirea de ***injecție dublă***.

Pentru ca injecția să influențeze proprietățile electrice ale dispozitivelor pe bază de semiconductori este necesar ca purtătorii de sarcină injectați să aibă o concentrație mai mare decât cea a purtătorilor de sarcină e echilibru existenți în volumul semiconductorului. Din aceste motive, atât pentru studiul injecției cât şi realizarea dispozitivelor pentru aplicații, se aleg materiale semiconductoare cu concentrații mici ale purtătorilor de sarcină liberi. În acest scop se utilizează semiconductorii intrinseci sau materialele semiconductoare compensate.

B. MODELAREA MATEMATICĂ A INJECȚIEI DUBLE.

Aşa cum am văzut mai sus, prin injecție dublă se înțelege injectarea în volumul semiconductorului atât a electronilor cât şi a golurilor. În figura 9.45 este reprezentată geometria unei structuri cu injecție dublă de tipul $n^+ - i - p^+$. Dacă o astfel de structură este polarizată direct, atunci, în regiunea centrală (regiunea intrinsecă i), se vor injecta goluri din contactul $p^+ - i$ şi electroni din contactul $n^+ - i$. Astfel, în această regiune, se formează o „plasmă" de electroni şi goluri a cărei concentrație este controlată de procesele de recombinare. Transportul purtătorilor de sarcină de la contactul injector până la contactul colector se asigură atât prin difuzie cât şi prin drift. Din aceste motive raportul dintre lungimea L a regiunii i şi lungimea de difuzie ambipolară, L_a, a purtătorilor de sarcină joacă un rol decisiv în stabilirea ponderii unui mecanism sau altul pentru transportul purtătorilor de sarcină injectați. Astfel, dacă $(L_a / L) << 1$, atunci mecanismul principal de transport este driftul, iar aproximația utilizată în acest caz se numeşte ***aproximația structurilor cu bază lungă***. În cazul când $(L_a / L) >> 1$, mecanismul principal pentru transportul purtătorilor de sarcină va fi difuzia, iar aproximația corespunzătoare se va numi ***aproximația difuziei*** sau ***aproximația structurilor cu bază scurtă***. Modelarea matematică a injecției duble se poate realiza analitic numai în aceste două situații limită, asupra cărora ne vom opri în continuare.

Principalele ecuații cu ajutorul cărora se poate modela matematic injecția dublă în cazul unidimensional sunt următoarele:

(1) ecuațiile pentru densitățile de curent de electroni şi goluri,

$$j_n = e\mu_n\left[(n_o + n)E + \beta(dn/dx)\right], \tag{9.8.95a}$$

$$j_p = e\mu_p\left[(p_o + p)E - \beta(dn/dx)\right], \tag{9.8.95b}$$

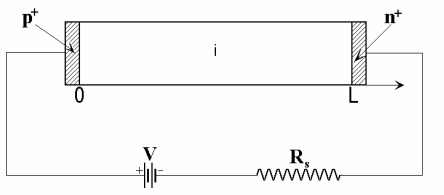


Fig.9.45. Geometria structurilor cu injecție dublă.

$$j = j_n + j_p\,. \tag{9.8.95c}$$

(2) ecuațiile de continuitate,

$$(-1/e)(dj_n/dx) = (n/\tau_n) = R\,, \tag{9.8.96a}$$

$$(1/e)(dj_p/dx) = (p/\tau_p) = R\,; \tag{9.8.96b}$$

(3) ecuația lui Poisson,

$$(dE/dx) = (e/\varepsilon\varepsilon_o)(p - n)\,, \tag{9.8.97}$$

unde câmpul electric,

$$E = -(d\phi/dx)\,.$$

În aceste ecuații, j_n şi j_p sunt densitățile curenților de electroni şi goluri; j este densitatea totală de curent şi deci $j = \text{const.}$; n_o şi p_o sunt concentrațiile electronilor şi golurilor la echilibru termic ($j = 0$), iar pentru un semiconductor intrinsec $n_o = p_o = n_i$; n şi p sunt concentrațiile electronilor şi golurilor injectate; μ_n şi μ_p sunt mobilitățile electronilor şi golurilor; $\beta = (k_o T/e)$, unde k_o este constanta lui Boltzmann, iar T este temperatura absolută; E este câmpul electric; ϕ este potențialul electrostatic; R este rata de recombinare; τ_n şi τ_p sunt timpii de viață pentru electroni şi goluri, iar ε este constanta dielectrică a semiconductorului. În scrierea ecuațiilor (9.8.95a) şi (9.8.95b) s-a presupus valabilă relația lui Einstein, $D = \beta\mu$, dintre coeficientul de difuzie şi

mobilitate.

Adunând (9.8.95a) şi (9.8.95b) şi utilizând (9.8.95c), obținem,

$$j = e\mu_p\left[(bn_o + p_o)E + (bn+p)E + \beta\left(\frac{dn}{dx} - \frac{dn}{dx}\right)\right], \tag{9.8.98}$$

unde $b = (\mu_n/\mu_p)$. Înmulțind (9.8.96a) cu $(1/\mu_n)$ şi (9.8.96b) cu $(-1/\mu_p) = (-b/\mu_n)$, după ce adunăm rezultatele şi utilizăm ecuațiile (9.8.95a) şi (9.8.95b), obținem,

$$(n_o - p_o)\frac{dE}{dx} - \frac{d}{dx}\left[(p-n)E\right] + \frac{d^2}{dx^2}(n+p) = \frac{b+1}{\mu_n}R = \frac{(b+1)n}{\mu_n\tau_n} = \frac{(b+1)n}{\mu_n\tau_p}. \tag{9.8.99}$$

Această ecuație este utilă în continuare pentru a delimita două mecanisme e transport ale purtătorilor de sarcină injectați.

1.CAZUL STRUCTURILOR CU BAZĂ LUNGĂ ($L >> L_a$).

Pentru structurile cu injecție dublă lungi se neglijează difuzia purtătorilor de sarcină. Dacă neglijăm termenii de difuziune în ecuațiile (9.8.98) şi (9.8.99), atunci putem scrie,

$$j = e\mu_p(b+1)nE; \tag{9.8.100}$$

$$(n_o - p_0)\frac{dE}{dx} - \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{e}\frac{d}{dx}\left(E\frac{dE}{dx}\right) = \frac{(b+1)n}{\mu_n\tau}. \tag{9.8.101}$$

În scrierea ecuațiilor (9.8.100) şi (9.8.101) am mai presupus că este satisfăcută conidia de nivel mare de injecție ($n > n_o$ şi $p > p_o$) şi că $n = p$, ceea ce implică $\tau_n = \tau_p = \tau$, adică timpul de viață al electronilor este egal cu timpul de viață al golurilor.

Soluția ecuațiilor (9.8.100) şi (9.8.101) descrie două regimuri distincte de injecție dublă în aproximația de drift în funcție de natura regimului de „relaxare" a purtătorilor de sarcină injectați.

Să clarificăm mai în detaliu noțiunea de „relaxare" a sarcinii injectate. În acest scop vom presupune că în momentul $t = 0$, printr-un procedeu oarecare, este injectată sarcina $Q_o = e(p-n)\big|_{t=o}$. Ecuația de continuitate, în absența generării şi recombinării, când densitatea de curent este $j = \sigma E$ şi se neglijează difuzia, se poate scrie sub forma,

$$\mathrm{div}\vec{j} = \mathrm{div}(\sigma\vec{E}) = -\frac{\partial Q}{\partial t} = e\frac{\partial}{\partial t}(n-p). \tag{9.8.102}$$

În ipoteza că semiconductorul este omogen, adică σ nu depinde de coordonate şi utilizând ecuația lui Poisson,

$$\mathrm{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_o} = \frac{e(p-n)}{\varepsilon\varepsilon_o} = \frac{Q}{\varepsilon\varepsilon_o}, \tag{9.8.103}$$

ecuația (9.8.102) se poate scrie sub forma,

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{Q}{\varepsilon\varepsilon_o\rho}. \tag{9.8.104}$$

Soluția acestei ecuații va fi,

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right), \tag{9.8.105}$$

unde,

$$\tau_D = \varepsilon\varepsilon_o\rho, \tag{9.8.106}$$

şi poartă denumirea de ***timp de relaxare dielectrică***. De exemplu, pentru Si cu rezistivitatea $\rho = 1\Omega\cdot cm$, constanta dielectrică $\varepsilon = 11{,}7$ şi $\varepsilon_o = 8{,}85F\cdot m^{-1}$, pentru timpul de relaxare dielectrică se obține $\tau_D \cong 1{,}03\cdot 10^{-12}s$. În acelaşi semiconductor timpul de viață al purtătorilor de sarcină este de ordinul $\tau \approx 10^{-3} \div 10^{-6}s$. Prin urmare, în materialele semiconductoare obişnuite, timpul de relaxare dielectrică este mult mai mic decât timpul de viață al purtătorilor de sarcină injectați, adică,

$$\tau_D << \tau. \tag{9.8.107}$$

În cazul dielectricilor, a semiconductorilor amorfi sau chiar a semiconductorilor obişnuiți compensați şi la temperaturi coborâte această inegalitate se inversează. Într-adevăr dacă $\rho = 10^8\Omega\cdot cm$ şi $\varepsilon \cong 10$, atunci $\tau_D \cong 8{,}85\cdot 10^{-5}s$ şi cum în aceleaşi materiale timpul de viață al purtătorilor de sarcină de neechilibru $\tau \cong 10^{-8}s$, rezultă că,

$$\tau_D >> \tau. \tag{9.8.108}$$

Materialele în care se realizează inegalitate (9.8.107) se numesc ***materiale cu timp de viață*** sau ***materiale cu regim de relaxare ohmică***, iar materialele în care este satisfăcută inegalitatea (9.8.108) se numesc ***materiale cu regim de relaxare dielectrică***. Aşa cum rezultă din relația (9.8.105) în semiconductorii obişnuiți, în care timpul de viața este mult mai mare decât timpul de relaxare dielectrică, orice sarcină care apare este neutralizată într-un timp foarte scurt, de ordinul timpului dintre două ciocniri consecutive ale purtătorilor de sarcină. Prin urmare, în astfel de materiale nu se pot forma sarcini spațiale stabile şi întotdeauna concentrația electronilor de neechilibru va fi egală cu concentrația golurilor de neechilibru ($n = p$) în vecinătatea oricărui punct. În cazul

materialelor cu regim de relaxare dielectrică, datorită faptului că timpul de viaţa este foarte mic, purtătorii de sarcină injectaţi dispar cu mult înainte de restabilirea neutralităţii electrice. Are loc formarea de sarcini spaţiale cu o stabilitate mare. Timp de viaţă mic în raport cu timpul de relaxare mare înseamnă că lungimea de difuziune este mică în raport cu raza de ecranare Debye. De aici rezultă că nu putem controla în volumul materialului concentraţia purtătorilor de sarcină liberi. În cazurile practice există aşa de multe centre de generare-recombinare încât ele vor controla timpul de viaţa şi deci şi concentraţia locală de purtători de sarcină injectaţi. Asupra proprietăţilor interesante ale acestor materiale a atras atenţia prima dată Van Roosbroeck şi Casey*), iar apoi Popescu şi Henisch**). Remarcăm numai faptul că fenomenele de transport din cele două tipuri de materiale se deosebesc substanţial.

Aşa cum subliniam mai sus soluţiile ecuaţiilor (9.8.100) şi (9.8.101) pot descrie două regimuri distincte de injecţie dublă în aproximaţia de drift. Într-adevăr, la nivel moderat de injecţie, când sarcinile spaţiale se pot neglija (adică condiţia $n = p$ este satisfăcută peste tot în baza structurii) se realizează regimul de relaxare ohmică. În aceste condiţii, termenul al doilea din membrul stând al ecuaţiei (9.8.101) se poate neglija şi, ţinând cont de (9.8.100), obţinem,

$$j = e\mu_n\mu_p(n_0 - p_o)E\frac{dE}{dx}. \tag{9.8.109}$$

Cum în $x = 0$ (Fig.9.45) concentraţia purtătorilor de sarcină este mare rezultă că $E = 0$ şi, integrând (9.8.109) cu această condiţie la limită obţinem,

$$E = \left\{\frac{2j}{e\mu_n\tau(n_o - p_o)}\right\}\cdot x^{1/2}, \tag{9.8.110}$$

şi utilizând relaţia,

$$V = \int_0^L E dx, \tag{9.8.110}$$

pentru căderea de tensiune pe baza structurii, pentru caracteristica curent-tensiune, obţinem,

$$j = \frac{9}{8}e(n_o - p_o)\mu_n\mu_p\tau\frac{V^2}{L^3}. \tag{9.8.111}$$

Această relaţie este cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de legea pătratică a lui Lampert şi Rouse. Concentraţia medie a purtătorilor de sarcină injectaţi va fi dată de,

$$\bar{n} = \int_o^L n\frac{dx}{L} = \frac{3}{2}\cdot\frac{(n_o - p_o)\mu_n\mu_p}{\mu_n + \mu_p}\cdot\frac{V}{L^2}. \tag{9.8.112}$$

*) Van Roosbroeck W., Casey H.C., Proc. Xth Int. Conf. On Phys. of Semiconductors,USAEC Publications, 1970, p.832.
) Popescu C., Henisch H.C., Phys. Rev.,B14**, 517 (1976).

Din această relație observăm că, în structurile cu injecție dublă în care se realizează regimul e relaxare ohmică, concentrația purtătorilor de sarcină injectați este proporțională cu tensiunea aplicată. La nivele e injecție înalte, când sarcina spațială din vecinătatea contactelor este considerabilă, primul termen din membrul stâng al relației (9.8.101) se poate neglija şi ținând cont de (9.8.100) avem,

$$E\frac{d}{dx}\left(E\frac{dE}{dx}\right)=-\frac{j}{\varepsilon\varepsilon_o\mu_n\mu_p\tau}. \tag{9.8.113}$$

Integrând această ecuație cu condiția la limită $E=0$ când $x=0$ şi $x=L$, pentru caracteristica curent-tensiune se obține expresia,

$$j=\frac{125}{18}\varepsilon\varepsilon_o\mu_n\mu_p\frac{V^3}{L^5}. \tag{9.8.114}$$

Acest regim de injecție dublă în care efectele cauzate de sarcina spațială joacă un rol important poartă denumirea de regim de relaxare dielectrică sau de regim e izolator. In general, odată cu creşterea nivelului de injecție, la întâi apare regimul de relaxare ohmică şi apoi, la nivele mai mari de injecție, apare regimul de izolator. Dacă concentrația purtătorilor de sarcină la echilibru termic este mică, adică $n_o\cong p_o\cong n_i$, atunci $n_o-p_o\cong 0$ şi după regimul ohmic apare imediat regimul de izolator.

2. CAZUL STRUCTURILOR CU BAZĂ SCURTĂ ($L<<L_a$).

Dacă lungimea bazei structurilor cu injecție dublă este comparabilă sau mai mică decât lungimea de difuzie ambipolară, atunci mecanismul principal de transport al purtătorilor de sarcină va fi difuzia şi, neglijând primii doi termeni din membrul stâng al ecuației (9.8.99), obținem,

$$\frac{d^2n}{dx^2}=\frac{n}{L_a^2}, \tag{9.8.115}$$

unde,

$$L_a=\left[\frac{2k_0T\mu_n\tau}{e(b+1)}\right]^{1/2}, \tag{9.8.116}$$

este lungimea de difuziune ambipolară. Pentru obținerea ecuației (9.8.115) s-a presupus $n=p$. Rezolvând ecuația (9.8.115) cu condițiile la limită,

$$n\big|_{x=0}=n(0)\quad \text{şi}\quad n\big|_{x=L}=n(L), \tag{9.8.117}$$

se obține,

$$n(x)=\frac{n(L)}{sh(L/L_a)}sh\left(\frac{x}{L_a}\right)+\frac{n(0)}{sh\left(\frac{L}{L_a}\right)}sh\left(\frac{L-x}{L_a}\right). \tag{9.8.118}$$

Având în vedere expresia pentru câmpul electric,

$$E = \frac{j}{e\mu_p\left[n(b+1)+(bn_o+p_o)\right]} - \frac{\beta(b-1)}{n(b+1)+(bn_o+p_o)}\cdot\frac{dn}{dx}, \tag{9.8.119}$$

pentru căderea de tensiune pe baza structurii obținem,

$$V_L = \int_0^L E dx = \frac{j}{e\mu_p}\cdot\int_0^L \frac{dx}{n(b+1)+(bn_o+p_o)} - \beta\cdot\frac{b-1}{b+1}\ln\frac{(b+1)n(L)+p_o+bn_o}{(b+1)n(0)+p_o+bn_o}. \tag{9.8.120}$$

Astfel, caracteristica curent-tensiune se poate exprima sub forma,

$$V = V_L + V_{p^+-i} + V_{n^+-i}, \tag{9.8.121}$$

unde căderile de tensiune pe contactele injectoare sunt date de expresiile,

$$V_{p^+-i} = \beta\ln\left[1+\frac{n(0)}{n_o}\right] \quad \text{şi} \quad V_{nn^+-i} = \beta\ln\left[1+\frac{n(L)}{p_o}\right]. \tag{9.8.122}$$

Din expresia generală (9.8.121) observăm că forma caracteristicilor curent-tensiune depinde esențial de condițiile la limită $n(0)$ şi $n(L)$ care, la rândul lor, sunt determinate atât de geometria şi proprietățile fizice ale structurilor $p^+ - i - n^+$ cât şi de nivelul de injecție. În continuare vom rezuma principalele rezultate care se obțin în diferite cazuri particulare.

(a) Nivel foarte slab de injecție: $n(0) << n_o$ şi $n(L) << p_o$. În acest caz din (9.8.98) rezultă,

$$j = e(\mu_n n_o + \mu_p p_o)\cdot\frac{V}{L}. \tag{9.8.123}$$

(b) Predomină recombinarea în baza structurii $p^+ - i - n^+$, concentrația purtătorilor de sarcină injectați prezintă un minim, iar coeficienții de injecție,

$$K_p = \frac{j_p(0)}{j} = 1 \quad \text{şi} \quad K_n = \frac{J_n(0)}{j} = 1. \tag{9.8.124}$$

În acest caz, caracteristica curent-tensiune are forma,

$$j = j_s \exp\left(\frac{eV}{2k_0T}\right), \tag{9.8.125}$$

unde j_s este o constantă.

(c) Predomină recombinarea în una din regiunile puternic dopate (a electronilor injectați în regiunea p^+ sau a golurilor injectate în regiunea n^+), concentrația purtătorilor de sarcină din baza structurii prezintă un minim, iar coeficienții de injecție $K_p = 1$ şi $k_n \neq 1$ sau $K_p \neq 1$ şi $K_n = 1$. Caracteristicile curent-tensiune, în acest caz, au forma,

$$V = V_0 + m_0 j^{1/4}, \tag{9.8.126}$$

unde V_0 şi m_0 sunt nişte constante.

(d) Concentrația purtătorilor de sarcină n(x) din baza structurii variază monoton cu distanța. Pentru caracteristicile curent-tensiune în acest caz se obține expresia,

$$j = j_0 \exp\left(\frac{eV}{Ck_0T}\right), \tag{9.8.127}$$

unde,

$$C = \frac{2b + ch(L/L_a) + 1}{b + 1}, \tag{9.8.128}$$

când $k_p = 1$, $K_n \neq 1$, iar $n(L) < n0)$, şi

$$C = \frac{b[1 + ch(L/L_a)] + 2}{b + 1}, \tag{9.8.129}$$

când $K_p \neq 1$, $k_n = 1$, iar $n(L) > n(0)$.

(e) Recombinarea în regiunea i a stricturii $p^+ - i - n^+$ este mai slabă decât recombinarea în regiunile puternic dopate p^+ şi n^+. Această situație se realizează la densități de curenți mai mari decât în cazul precedent iar coeficienții de injecție la ambele contacte sunt mai mici decât unitatea ($K_p \neq 1$ şi $K_n \neq 1$) şi condițiile la limită au forma $n(0) \sim j$ şi $n(L) \sim j$. Caracteristicile curent-tensiune în acest caz sunt descrise de o relație de forma,

$$V = V_0 + m_0 \sqrt{j}, \tag{9.8.130}$$

unde V_0 şi m_0 sunt nişte constante.

Din analiza prezentată mai sus rezultă că, în aproximația difuziei, caracteristicile curent-tensiune ale structurilor cu injecție dublă pot prezenta comportări diferite care depind atât de tehnologia de obținere cât şi de nivelul de injecție. De exemplu, dacă concentrația acceptorilor din regiunea p^+

este mult mai mare decât concentrația donorilor din regiunea n^+, atunci, după regimul ohmic, la nivele de injecție moderate sunt de aşteptat caracteristici de forma (9.8.127) ca apoi, la nivele mai înalte de injecție să aibă forma (9.8.130).

9.9. FENOMENE FOTOELECTRICE ÎN SEMICONDUCTORI.

Într-un semiconductor, purtătorii de sarcină de neechilibru apar în urma excitării electronilor din banda de valență sau de pe nivelele locale în banda de conducție. În condiții normale, la echilibru termic, energia necesară excitării purtătorilor de sarcină este asigurată de energia termică a rețelei cristaline şi, deoarece electronii interacționează puternic cu atomii (sau ionii) rețelei cristaline rezultă că temperatura electronilor este aceeaşi cu cea a rețelei cristaline. Aceştia sunt purtătorii de sarcină e echilibru, a căror concentrație depinde numai de temperatură. Dacă însă un semiconductor este ilumina, atunci apar purtătorii de sarcină e neechilibru, a căror energie în momentul apariției lor poate fi mai mare decât a purtătorilor de sarcină de echilibru, iar concentrația lor depinde şi de alți factori decât temperatura (de exemplu, intensitatea radiației incidente). Din aceste motive ei sunt numiți ***purtători de sarcină de neechilibru***. Odată cu scurgerea timpului, în urma interacțiunii purtătorilor de sarcină de neechilibru cu oscilațiile termice ale rețelei cristaline, sau prin alte mecanisme de împrăştiere, energia lor suplimentară scade, devenind egală cu cea a purtătorilor de sarcină de echilibru. Calculele arată că, egalarea energiilor are loc într-un interval de timp foarte scurt, de ordinul timpului de relaxare ($\tau \approx 10^{-10} \div 10^{-14} s$), care este mult mai mic decât timpul de viața al purtătorilor de sarcină în semiconductori. De aceea, se poate considera, cu bună aproximație, că purtătorii de sarcină de neechilibru pe tot parcursul existenței lor (din momentul generării până în momentul recombinării), au aceeaşi energie şi aceeaşi mobilitate ca şi purtătorii de sarcină de echilibru. În continuare vom analiza o serie de fenomene fotoelectrice interesante, cauzate de purtătorii de sarcină de neechilibru, generați în urma absorbției radiației luminoase.

A.FOTOCONDUCȚIA.

1. PARTICULARITĂȚI ALE EFECTULUI FOTOCONDUCTIV.

Proprietatea materialelor semiconductoare de aşi modifica conductivitatea electrică sub acțiunea radiației electromagnetice poartă denumirea de ***fotoconducție***, iar dispozitivul fotoelectronic care funcționează pe baza acestui fenomen fizic se numeşte ***fotorezistor***. Un astfel de dispozitiv constă dintr-o plăcuță semiconductoare, de formă paralelipipedică sau dintr-un strat subțire semiconductor, prevăzute la capete cu două contacte ohmice. Dacă iluminarea se face perpendicular pe direcția contactelor, atunci avem un fotorezistor cu fotoconducție transversală (Fig. 9.46a), iar dacă iluminarea se realizează pe direcția contactelor avem un fotorezistor cu fotoconducție longitudinală (Fig.9.46b).

În stratul semiconductor fotosensibil, la întuneric şi pentru o anumită temperatură, există o concentrație de echilibru a electronilor şi golurilor, n_0 şi respectiv p_0, care determină conductivitatea de întuneric, $\sigma_0 = e(\mu_n n_0 + \mu_p p_0)$, a fotorezistorului. Ca urmare a absorbției radiației luminoase incidente are loc generarea purtătorilor de sarcină de neechilibru, Δn şi Δp,

care vor determina o conductivitate suplimentară, $\Delta\sigma$, care se numeşte ***fotoconductivitate***. Astfel, conductivitatea totală σ a unui fotorezistor, în condiții de iluminare, se poate scrie ca fiind suma dintre conductivitatea de întuneric σ_0 şi fotoconductivitatea $\Delta\sigma$, adică,

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma = e\mu_n(n_0 + \Delta n) + e\mu_p(p_0 + \Delta p), \qquad (9.9.1)$$

unde μ_n şi μ_p sunt mobilitățile purtătorilor de sarcină.

Absorbția intrinsecă a radiației luminoase va determina ge3nerarea perechilor electron-gol, adică $\Delta n = \Delta p$. O astfel de generare se numeşte bipolară, iar conductivitatea suplimentară a semiconductorului se numeşte ***fotoconductivitate bipolară*** sau intrinsecă.

În cazul absorbției pe impurități are loc generarea numai a unui singur tip de purtători de sarcină şi corespunzător vom avea o ***fotoconductivitate monopolară*** sau pe impurități. Conductivitatea semiconductorilor cu impurități este întotdeauna monopolară iar purtătorii de sarcină de neechilibru pot fi majoritari sau minoritari. Purtătorii de sarcină majoritari se definesc ca fiind purtătorii de sarcină liberi a căror concentrație în semiconductorul dat predomină. Astfel, într-un semiconductor de tip n purtătorii de sarcină majoritari vor fi electronii iar cei minoritari vor fi golurile. Dacă purtătorii de sarcină de neechilibru într-un semiconductor sunt minoritari şi dacă concentrația lor este mai mare decât concentrația purtătorilor de sarcină majoritari atunci, în prezența iluminării, poate avea loc o schimbare a tipului de conducție.

Absorbția radiației luminoase de către purtătorii de sarcină liberi nu determină o modificare a concentrației lor. În acest caz are loc numai o creştere a energiei cinetice a purtătorilor de sarcină şi a urmare se va modifica mobilitatea purtătorilor de sarcină obținându-se astfel o conductivitate suplimentară care se numeşte ***fotoconductivitate*** μ sau ***fotoconductivitate de ordinul al doilea***. Energia cinetică a purtătorilor de sarcină de neechilibru, datorită ciocnirilor cu nodurile rețelei cristaline, scade foarte rapid şi se apropie de energia medie termică a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Acest proces de „termalizare" are loc într-un interval de timp de ordinul a $10^{-10} \div 10^{-12} s$ şi deci, mobilitatea purtătorilor de sarcină de neechilibru în majoritatea timpului de existență, nu se va deosebi de cea a purtătorilor de sarcină de echilibru. De aceea fotoconductivitatea μ se poate pune în evidență numai la temperaturi foarte oase şi în regiuni ale spectrului radiației luminoase unde nu se observă fotoconducția obişnuită.

Pragul roşu al fotoconducției coincide cu pragul roşu al absorbției intrinseci sau pe impurități. Pentru fotoconducția intrinsecă lungimea de undă λ_0, care corespunde pragului roşu, este determinată de lărgimea benzii energetice interzise a semiconductorului. Astfel, dacă exprimăm lărgimea benzii interzise a semiconductorului E_g în eV şi lungimea de undă în μm, atunci putem scrie,

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} = \frac{1{,}24}{E_g}. \qquad (9.9.2)$$

În Tabelul 9.1 sunt date lărgimile benzilor energetice şi pragul roşu al fotoconducției intrinseci pentru câteva materiale semiconductoare la temperatura $T = 300K$, care sunt frecvent utilizate pentru realizarea fotorezistorilor.

Pragul roşu al fotoconducției pe impurități este determinat de natura şi concentrația impurităților. De exemplu, în cazul Ge cu impurități, pragul roşu al fotoconducției poate fi situat în intervalul de la $3{,}5\mu m$ la $40\mu m$, în funcție de natura şi concentrația impurităților.

Mecanismul fotoconducției este destul de complex şi constă din următoarele fenomene: (a) generarea purtătorilor de sarcină de neechilibru în urma absorbției radiației luminoase; (b) difuzia purtătorilor de sarcină de la suprafața iluminată spre interiorul semiconductorului datorită gradientului concentrației purtătorilor de sarcină şi driftul purtătorilor de sarcină pe direcția câmpului electric aplicat din exterior; (c) recombinarea purtătorilor de sarcină atât la suprafață cât şi în volumul fotorezistorului. Dacă Φ_0 este fluxul energetic luminos care vine la suprafața semiconductorului,

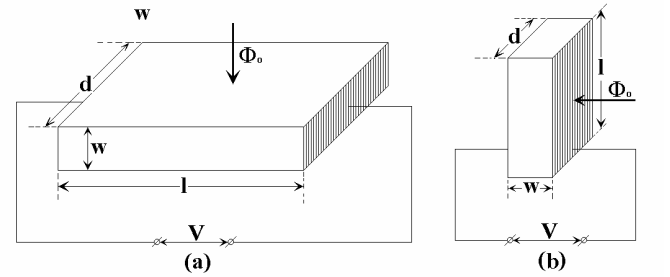


Fig.9.46. Geometria fotorezistorilor: a- cu fotoconducție transversală, b – cu fotoconducție longitudinală.

atunci numărul fotonilor care cad în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafață va fi $N_0 = \Phi_0 / h\nu$. Notând cu R fracțiunea de lumină reflectată la suprafață şi cu α coeficientul de absorbție, atunci numărul fotonilor care ajung în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafață a planului care se află la adâncimea x în interiorul semiconductorului va fi dat de relația,

$$N(x) = N_0(1-R)\exp(-\alpha x), \tag{9.9.3}$$

iar pentru numărul de fotoni absorbiți în stratul de grosime dx şi la adâncimea x găsim,

$$N_v = \left|\frac{dN(x)}{dx}\right| = \alpha N_0(1-R)\exp(-\alpha x). \tag{9.9.4}$$

Dacă notăm cu η randamentul cuantic al efectului fotoelectric intern (numărul perechilor electron-gol generate de un foton în cazul absorbției intrinseci sau al purtătorilor de sarcină de un anumit tip în cazul generării extrinseci), atunci pentru viteza de generare a purtătorilor de sarcină la adâncimea x şi în unitatea de volum putem scrie,

$$g(x) = \eta N_v(x) = \alpha\eta N_0(1-R)\exp(-\alpha x). \tag{9.9.5}$$

Funcția $g(x)$ se mai numeşte şi ***funcție de generare optică***. În cazul când coeficientul de absorbție a luminii este mare, adică $\alpha w >> 1$, radiația luminoasă va fi absorbită, în general, la suprafața semiconductorului şi, în plus, dacă lungimea de difuziune a purtătorilor de sarcină este mai mare decât grosimea stratului fotosensibil, atunci se poate introduce noțiunea de viteză de generare în unitatea de volum, definită prin relația,

Tabelul 9.1

Nr.Crt.	Semiconductorul	E_g, eV	$\lambda_0, \mu m$
1	Ge	0,67	1,85
2	Si	1,11	1,12
3	CdSe	1,74	0,71
4	CdTe	1,50	0,83
5	CdS	2,42	0,51
6	GaAs	1,43	0,87
7	InP	1,28	0,97
8	InSb	0,17	7,29
9	PbS	0,29	4,28
10	PbSe	0,15	8,27
11	PbTe	0,19	6,53

$$g_0 = \frac{1}{w}\int_0^w g(x)dx = \frac{\eta N_0(1-R)}{w}. \qquad (9.9.6)$$

Dacă se neglijează driftul şi difuzia purtătorilor de sarcină, atunci concentrația staționară a purtătorilor de sarcină este determinată de echilibrul dinamic dintre procesele de generare şi recombinare. Într-adevăr, dacă am presupune că au loc numai procese de generare, atunci concentrația purtătorilor de sarcină ar creşte nelimitat în timp după legea liniară,

$$\Delta n = \Delta p = \eta N_v t .$$

În realitate însă se constată că la început concentrația purtătorilor de sarcină creşte proporțional cu durata iluminării, iar după un anumit interval de timp se stabilesc concentrațiile staționare Δn_{st} şi Δp_{st} ale electronilor şi respectiv, golurilor. De aici rezultă că în afară de procesul de generare are loc şi un proces invers de recombinare (dispariție) a purtătorilor de sarcină de neechilibru care se intensifică odată cu creşterea concentrațiilor de neechilibru. Cum viteza de generare în cazul unui flux luminos constant rămâne constantă rezultă că, după un anumit interval e timp, când se atinge regimul staționar, şi viteza de recombinare va fi constantă. In intervalul de timp dintre actul generării şi actul recombinării, pe parcursul căruia fiecare purtător de sarcină participă la creşterea conductivității electrice a materialului semiconductor, poartă denumirea de ***timp de viață***. Evident, această mărime este diferită pentru fiecare purtător de sarcină iar în practică se utilizează noțiunea de ***timp de viață mediu***. Concentrația staționară a purtătorilor de sarcină suplimentari va fi egală cu produsul dintre

numărul purtătorilor de sarcină generați de radiația luminoasă în unitatea de timp şi de volum şi timpul de viață mediu τ cât participă la actul conducției electrice. Astfel, pentru electroni şi goluri, vom avea,

$$\Delta n_{st} = \eta N_v \tau_n \qquad \text{şi} \qquad \Delta p_{st} = \eta N_v \tau_p , \tag{9.9.7}$$

unde τ_n şi τ_p sunt timpii de viață pentru electroni şi respectiv, goluri. Astfel, în cazul semiconductorilor intrinseci, fotoconductivitatea staționară se poate exprima sub forma,

$$\Delta\sigma_{st} = \Delta\sigma_{n,st} + \Delta\sigma_{p,st} = e(\mu_n \Delta n_{st} + \mu_p \Delta p_{st}) = e\eta N_v(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) . \tag{9.9.8}$$

Din formula (9.9.8) observăm că fotoconducția staționară este determinată de cinci parametri: R, α, η, μ şi τ. Primii trei parametri caracterizează interacțiunea radiației luminoase cu semiconductorul şi influențează procesul de generare a purtătorilor de sarcină. Aceşti parametri se modifică odată cu lungimea de undă a radiației şi definesc caracteristica spectrală a fotoconducției. Parametrii μ şi τ definesc interacțiunea purtătorilor de sarcină cu semiconductorul şi caracterizează mişcarea şi recombinarea purtătorilor de sarcină.

2. TIMPUL DE VIAȚĂ ŞI RELAXAREA FOTOCONDUCȚIEI.

Timpul de viața mediu este determinat de procesele de recombinare. Reamintim pe cele mai importante care pot influența substanțial parametrii de funcționare a fotorezistențelor: (a) recombinarea la suprafață; (b) recombinarea bandă-bandă (liniară sau pătratică); (c) recombinarea pe nivele locale de captură. Energia care rezultă în urma recombinării poate fi emisă sub formă de fotoni sau transmisă rețelei cristaline sub formă de fononi. Recombinarea de suprafață are loc pe centrii de captură de suprafață care apar datorită legăturilor chimice nesatisfăcute ale atomilor sau datorită defectelor structurale şi impurităților adsorbite la suprafață. De regulă, recombinarea la suprafață nu este caracterizată de timpul de viață al purtătorilor de sarcină ci de viteza de recombinare la suprafață, care se defineşte ca fiind viteza medie cu care de deplasează purtătorii de sarcină spre suprafață unde are loc dispariția lor continuă prin recombinare. Recombinarea bandă-bandă este mai puțin probabilă şi joacă un rol important în semiconductorii intrinseci şi la intensități mari ale radiației incidente. Recombinarea pe centrii de captură are loc în două etape: întâi se recombină un purtător de sarcină de un anumit tip şi apoi un purtător de sarcină de alt tip. Acest proces de recombinare nu presupune întâlnirea electronului cu golul şi este mult mai probabil. Dacă N_{rn} reprezintă concentrația centrilor de captură pentru electroni atunci, timpul de viața al electronilor este dat de relația,

$$\tau_n = \frac{1}{N_{rn} C_n} = \frac{1}{N_{rn} < v_n > \sigma_n} , \tag{9.9.9}$$

unde $C_n = < v_n > \sigma_n$ este coeficientul de captură şi se exprimă în cm^3/s, $< v_n >$ este viteza medie termică a electronilor , iar σ_n este secțiunea de captură a electronilor. În funcție de natura centrilor de recombinare, mărimea σ_n poate varia între limite destul de largi. Aste, prin introducerea

impurităților, se pot modifica procesele de recombinare şi deci şi proprietățile straturilor semiconductoare cu proprietăți fotoconductoare.

Numărul actelor de recombinare, care au loc în unitatea de timp şi de volum a semiconductorului în cazul recombinării liniare a electronilor, se poate exprima sub forma $R_n = \Delta n N_{rn} C_n$ şi ținând cont de (9.9.9), rezultă,

$$R_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} . \tag{9.9.10}$$

În cazul generării bipolare intense predomină recombinarea electron-gol şi cum $\Delta n = \Delta p$, viteza de recombinare în volum se poate exprima sub forma,

$$R_n = (\Delta n)^2 C_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}, \tag{9.9.11}$$

unde timpul de viață al electronilor în acest caz este dat de relația,

$$\tau_n = \frac{1}{\Delta n C_n}. \tag{9.9.12}$$

În fotoconductorii reali pot avea loc concomitent mai multe tipuri de procese de recombinare, caracterizate prin timpii de viață τ_{n1}, τ_{n2}, ..., τ_{nk}. Timpul de viață mediu τ_n, în acest caz, va fi dat de,

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_{n1}} + \frac{1}{\tau_{n2}} + ... + \frac{1}{\tau_{nk}}. \tag{9.9.13}$$

Până în momentul stabilirii regimului staționar, fotoconducția depinde de caracterul proceselor de recombinare. Variația în timp a concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru $d(\Delta n)/dt$ este egală cu diferența dintre vitezele de generare şi recombinare, adică,

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = g - R . \tag{9.9.14}$$

În momentul încetării iluminării, adică $g = 0$, şi în cazul recombinării liniare, când $R = (\Delta n / \tau_n)$, din (9.9.14) obținem,

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau_n}, \tag{9.9.15}$$

şi rezolvând această ecuație cu condiția la limită inițială, $\Delta n = \Delta n_{st}$ când $t = 0$, obținem o expresie care caracterizează modificarea în timp a concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru după încetarea iluminării,

$$\Delta n = \Delta n_{st} \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right). \tag{9.9.16}$$

În cazul când indicele de absorbție, α, şi grosimea stratului fotosensibil sunt mici astfel încât este satisfăcută inegalitatea, $\alpha w << 1$, din (9.9.5) rezultă că viteza de generare în volum nu depinde de coordonata x (generare uniformă) şi are expresia,

$$g_0 = \alpha\eta(1-R)N_0 = \alpha\eta(1-R)\frac{\Phi_0}{h\nu}. \tag{9.9.17}$$

Din momentul începerii iluminării, folosind viteza de generare în volum (9.9.17), ecuația (9.9.14) va avea forma,

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = g_0 - \frac{\Delta n}{\tau_n}. \tag{9.9.18}$$

Rezolvând această ecuație cu condiția inițială, $\Delta n = 0$ când $t = 0$, rezultă,

$$\Delta n = \Delta n_{st}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_n}}\right), \tag{9.9.19}$$

unde,

$$\Delta n_{st} = g_0\tau_n = \alpha\eta(1-R)\tau_n\frac{\Phi_0}{h\nu}. \tag{9.9.20}$$

Din (9.9.19) observăm că dacă $t \to \infty$, atunci $\Delta n \to \Delta n_{st}$. Prin urmare, în cazul recombinării liniare, creşterea şi descreşterea fotoconducției are un caracter exponențial şi este caracterizată de aceeaşi constantă de timp – timpul de viață mediu al purtătorilor de sarcină de neechilibru.

În cazul recombinării pătratice, timpul de viață al purtătorilor de sarcină scade odată cu creşterea fluxului luminos incident şi nu se poate vorbi de timpul de viață ca de o mărime constantă. Procesele de relaxare în acest caz sunt mai complexe. Ecuația (9.9.14) în cazul generării uniforme şi al recombinării pătratice va avea forma,

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = g_0 - C_n(\Delta n)^2, \tag{9.9.21}$$

de unde, pentru creşterea şi respectiv, descreşterea concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru, se obțin expresiile,

$$\Delta n = \sqrt{\frac{g_0}{C_n}} \cdot \text{tht}\sqrt{C_n g_0} \quad \text{şi respectiv,} \quad \Delta n = \sqrt{\frac{g_0}{C_n}} \cdot \frac{1}{t\sqrt{C_n g_0 + 1}}, \tag{9.9.22}$$

unde concentrația staționară este,

$$\Delta n_{st} = \sqrt{\frac{g_0}{C_n}} = \sqrt{\frac{\alpha\eta(1-R)}{C_n}\cdot\frac{\Phi_0}{h\nu}}\,. \tag{9.9.23}$$

Cum fotoconductivitatea $\Delta\sigma \sim \Delta n$, rezultă că în cazul recombinării liniare, $\Delta\sigma \sim \Phi_0$, iar în cazul recombinării pătratice $\Delta\sigma \sim \sqrt{\Phi_0}$. În general, se consideră că fotoconductivitatea depinde de fluxul luminos incident conform relației,

$$\Delta\sigma_{st} = A\Phi_0^{\gamma}, \tag{9.9.24}$$

unde A este o constantă iar γ este coeficientul de neliniaritate a caracteristicii energetice a fotoconducției.

3. FOTOCURENTUL ŞI FACTORUL DE AMPLIFICARE A FOTOCONDUCȚIEI.

În multe situații practice fotoconducția este evaluată prin mărimea fotocurentului care trece prin fotorezistor. Pentru simplitate, vom lua cazul unui fotorezistor cu fotoconducție transversală (Fig.9.46a) şi vom considera numai purtătorii de sarcină de un singur tip, de exemplu, electronii. În acest caz, ținând cont de (9.9.20), fotoconductivitatea staționară se poate exprima prin relația,

$$\Delta\sigma_{st} = e\mu_n\Delta n_{st} = e\alpha\eta(1-R)\mu_n\tau_n\frac{\Phi_0}{h\nu}, \tag{9.9.25}$$

iar densitatea fotocurentului va fi,

$$j_L = \Delta\sigma_{st}E = e\alpha\eta(1-R)\mu_n\tau_n\frac{\Phi_0}{h\nu}\cdot\frac{V}{l}, \tag{9.9.26}$$

unde $E = V/l$ este intensitatea câmpului electric din fotorezistor. Fotocurentul, I_L, va depinde de geometria fotorezistorului şi de tensiunea aplicată (Fig.9.46a). Într-adevăr,

$$I_L = j_L S = e\alpha\eta(1-R)V_0\mu_n\tau_n\frac{V}{l^2}\cdot\frac{\Phi_0}{h\nu}, \tag{9.9.27}$$

unde $S = wd$ este secțiunea transversală a fotorezistorului iar $V_0 = wdl$ este volumul fotorezistorului în care are loc generarea purtătorilor de sarcină. Mărimea,

$$N_f = \alpha\eta(1-R)\cdot\frac{\Phi_0}{h\nu}\cdot V_0, \tag{9.9.28}$$

reprezintă numărul purtătorilor de sarcină generați în volumul fotorezistorului în unitatea de timp iar,

$$N_e = \frac{I_L}{e}, \tag{9.9.29}$$

este numărul electronilor care trec în unitatea de timp prin secțiunea transversală a fotorezistorului. Raportul,

$$G = \frac{N_f}{N_e} = \frac{\tau_n(\mu_n E)}{l}, \tag{9.9.30}$$

se numeşte factor de amplificare a fotocurentului. Dacă notăm cu t_n intervalul de timp în care electronul parcurge distanța l dintre electrozii fotorezistorului şi cu $v_n = \mu_n E$ viteza de drift a electronilor, atunci $l = \mu_n E t_n$, iar relația (9.9.30) se poate scrie sub forma,

$$G = \frac{\tau_n}{t_n}, \tag{9.9.31}$$

de unde se observă că factorul de amplificare a fotocurentului este dat de raportul dintre timpul de viață mediu şi intervalul de timp în care purtătorii de sarcină generați parcurg distanța dintre electrozii fotorezistorului. Dacă V este tensiunea aplicată fotorezistorului, atunci relația (9.9.30) se mai poate scrie sub forma,

$$G = \mu_n \tau_n \cdot \frac{V}{l^2}, \tag{9.9.32}$$

sau, dacă se ține cont de ambele tipuri de purtători de sarcină, atunci avem,

$$G = (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \cdot \frac{V}{l^2}. \tag{9.9.33}$$

De exemplu, în cazul fotorezistorilor cu semiconductori din grupa $A^{II}B^{VI}$, cu valorile tipice ale parametrilor $\mu_n = 100 cm^2/V \cdot s$, $\tau_n = 10^{-2} s$, $V = 50V$, $l =,1cm$, din (9.9.32) se obține $G = 5 \cdot 10^3$.

4. CARACTERISTICI ALE FOTOREZISTORILOR.

Fotorezistorii (FR) în aplicațiile practice sunt conectați într-un circuit de curent continuu sau variabil în serie cu o rezistență de sarcină R_L (Fig.9.47a). Din punct de vedere electric ei nu se deosebesc de rezistențele obişnuite. Principalele caracteristici ale fotorezistorilor sunt: (a) caracteristica curent-tensiune; (b) caracteristica energetică; (c) sensibilitatea spectrală; dependența sensibilității de frecvență; (e) dependența de temperatură a sensibilității şi a fluxului luminos de prag.

(a) **Caracteristicile curent-tensiune** ale fotorezistorilor sunt simetrice în raport cu originea axelor de coordonate deoarece rezistența lor nu depinde de polaritatea tensiunii aplicate. Ținând cont de (9.9.1) şi (9.9.24), caracteristica curent-tensiune a fotorezistorului se poate scrie sub forma,

$$I = I_0 + I_L = C_0 V + C_f \Phi_0^{\gamma} V, \tag{9.9.34}$$

unde I, I_0 şi I_L sunt curentul total, curentul de întuneric şi respectiv, fotocurentul; C_0 şi C_f sunt nişte constant care sunt determinate de proprietăţile fizice ale semiconductorului la întuneric şi respectiv, în condiţii de iluminare, cât şi de particularităţile constructive ale fotorezistorilor; γ este

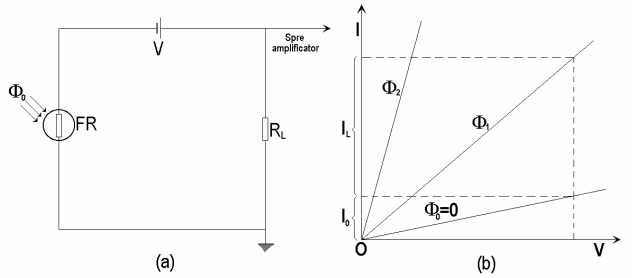


Fig.9.47. Circuitul tipic pentru conectarea unei fotorezistenţe (a) şi caracteristicile curent tensiune ale unui fotorezistor (FR) în absenţa $(\Phi_0 = 0)$ **şi în prezenţa iluminării** $(\Phi_2 > \Phi_1 \neq 0)$.

coeficientul de neliniaritate a caracteristicii energetice a fotorezistorului; V este tensiunea aplicată fotorezistorului. Din formula (9.9.34) rezultă că dependenţele curent tensiune ale fotorezistorilor sunt liniare atât în absenţa cât şi în prezenţa iluminării. Creşterea fluxului luminos determină numai o modificare a pantelor acestor drepte. În pectică însă nu întotdeauna caracteristicile curent-tensiune sunt liniare. Abateri de la liniaritate se observă în special în cazul fotorezistorilor cu structură policristalină la tensiuni de polarizare mici sau la tensiuni mari. Neliniarităţile care apar la tensiuni mici de polarizare sunt cauzate de fenomenele care au loc la contactul dintre microcristalite, iar caracteristicile curent-tensiune sunt, de regulă, supraliniare. Odată cu creşterea tensiunii de polarizare rezistenţa de contact se micşorează datorită câmpurilor electrice intense sau încălzirii regiunilor de contact dintre microcristalite. În aceste condiţii rezistenţa fotorezistorului este determinată de proprietăţile de volum ale microcristalitelor şi din aceste motive rămâne constanta iar caracteristica curent-tensiune este liniară. Neliniarităţile, care apar la tensiuni mari de polarizare sunt cauzate de încălzirea stratului fotosensibil datorită puterii disipate.

(b)**Caracteristicile energetice** ale fotorezistorilor sunt neliniare, în general, datorită dependenţei timpului de viaţă al purtătorilor de sarcină de fluxul luminos incident. Ţinând cont de (9.9.34), legea generală a caracteristicilor energetice, pentru V=const., se poate scrie sub forma,

$$I_L = k_0 \Phi_0^{\gamma}, \tag{9.9.35}$$

unde $k_0 = C_f V$. Pentru majoritate fotorezistorilor caracteristicile energetice prezintă două regiuni distincte: regiunea liniară ($\gamma = 1$) la intensităţi slabe ale radiaţiei incidente şi regiunea subliniară ($\gamma < 1$), la intensităţi mari. Regiunea de comportare liniară a fotorezistorilor depinde atât de construcţia lor cât şi de proprietăţile fizice ale materialelor semiconductoare din care sunt realizaţi. În cazul când caracteristicile energetice ale fotorezistorilor sunt urmărite în funcţie de iluminarea

suprafeței lor şi nu în funcție de densitatea fluxului de fotoni incidenți, atunci ele se numesc caracteristici lux-amper.

(c) **Caracteristicile spectrale** ale fotorezistorilor prezintă un maxim pronunțat spre lungimi de undă mari şi sunt determinate de proprietățile fizice ale semiconductorului din care este realizat stratul fotosensibil. Astfel, fotorezistorii realizați din Se, CdS, $CdSe$, Tl_2S, BiS, $BiSe$, ZnS, cât şi din alte materiale semiconductoare sunt sensibili la radiația incidentă cu lungimi de undă cuprinse între $0,3$ şi $1,1\mu m$, adică în vizibil şi infraroşu apropiat. În figura 9.48 sunt prezentate caracteristicile spectrale relative pentru câteva tipuri de fotorezistori. Caracteristica spectrală a fotorezistorilor este puternic influențată de prezența impurităților în stratul semiconductor fotosensibil. Impuritățile care se introduc controlat au ca scop atât creşterea sensibilității fotorezistorilor pentru radiația cu aceeaşi lungime de undă cât şi lărgirea spre lungimi de undă mai mari a domeniului de sensibilitate.

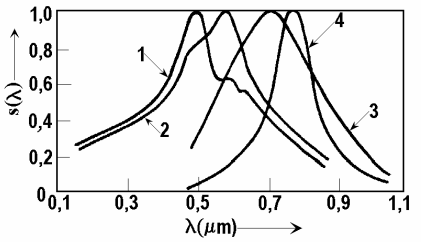


Fig.9.48. Sensibilitatea spectrală relativă a fotorezistorilor din CdS (curbele 1 şi 2), BiSe (curba 3) şi CdSe (curba 4).

(d) **Dependența sensibilității de frecvență** este o caracteristică importantă a fotorezistorilor. Dacă fotorezistorul este iluminat cu impulsuri de lumină dreptunghiulare, atunci impulsul fotocurentului va avea forma din figura 9.49b. Intervalul de timp τ_i în care fotocurentul creşte până la valoarea $I_L = (1-e^{-1})I_0 = 0,63I_0$ (I_0 este valoarea staționară a fotocurentului), poartă denumirea de constantă de timp a creşterii fotocurentului. Intervalul de timp τ_d, în care fotocurentul scade până la valoarea $I_L = I_0 / e = 0,36I_0$, se numeşte constantă de timp a descreşterii fotocurentului. Pentru majoritatea fotorezistorilor $\tau_i = \tau_d = \tau_0$, iar τ_0 se numeşte ***constantă de timp a fotorezistorului***. Dacă radiația incidentă este modulată după o lege sinusoidală, atunci funcția de generare a purtătorilor de sarcină se poate scrie sub forma,

$$g = g_0 e^{i\omega t}, \tag{9.9.36}$$

unde ω este pulsația radiației incidente. Dacă $\tau_n = \tau_p = \tau_0$, atunci componenta variabilă a fotocurentului se poate scrie sub forma,

$$I_{\sim} = I_{\omega} e^{i(\omega t - \theta)}, \tag{9.9.37}$$

unde $\theta = \text{arctg}(\omega\tau_0)$ este defazajul dintre radiația incidentă şi fotorăspuns, iar amplitudinea,

$$I_{\omega} = \frac{I_0}{\sqrt{1+(\omega\tau_0)^2}}. \tag{9.9.38}$$

Relațiile (9.9.37) şi (9.9.38) sunt valabile numai pentru fotorezistorii cu caracteristici curent-tensiune liniare. Din (9.9.38) observăm că odată cu creşterea frecvenței fluxului luminos amplitudinea

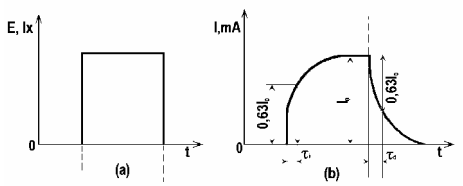


Fig. 9.49. Forma impulsului luminos (a) şi forma impulsului de fotocurent (b).

componentei variabile a fotocurentului scade. Constanta de timp τ_0 este o măsură a inerției fotorezistorilor la acțiunea radiației incidente. În practică se constată că cu cât sensibilitatea fotorezistențelor este mai mare cu atât constanta de timp τ_0 este mai mică. În cazul fotorezistențelor din CdS şi $CdSe$ constanta de timp $\tau_0 \cong 10^{-2} \div 10^{-3}\,s$, în timp ce, pentru fotorezistențele din PbS şi $PbSe$, $\tau_0 \cong 10^{-4} \div 10^{-5}\,s$.

(f) **Caracteristicile termice** ale fotorezistorilor sunt date de dependențele dintre parametrii de funcționare (rezistența de întuneric, fotocurentul, constanta de timp, etc.) şi temperatura mediului ambiant. Dependența de temperatură a rezistenței fotorezistorilor are o formă specifică pentru dependența rezistenței semiconductorilor de temperatură. Caracterul acestei dependențe nu se modifică în prezența iluminării. Odată cu creşterea temperaturii fotocurentul scade datorită creşterii probabilității de recombinare a purtătorilor de sarcină generați de lumină deoarece concentrațiile purtătorilor de sarcină de echilibru cresc odată cu creşterea temperaturii. Constanta de timp a fotorezistorilor, de asemenea, scade odată cu creşterea temperaturii.

5. PARAMETRII FOTOREZISTORILOR.

De regulă, pentru caracterizarea fotorezistorilor sensibili în regiunea vizibilă a spectrului, se utilizează următorul set de parametri:

- Rezistența la întuneric R_0;
- Tensiunea de lucru şi tensiunea maximă admisă;
- Puterea disipată maximă admisă;
- Sensibilitatea spectrală, măsurată la iradierea cu lumină monocromatică şi sensibilitatea integrală, măsurată prin iradierea cu lumină nedescompusă a unei surse standard;

- Constanta de timp, care caracterizează inerția fotorezistorilor;
- Nivelul de zgomot sau pragul de sensibilitate a fotorezistorului.

Importanța unuia sau altuia din parametrii fotorezistorilor este determinată de scopul pentru care este construită aparatura în care ei sunt utilizați.

Pentru celulele fotoelectrice în vid, care funcționează pe baza efectului fotoelectric extern, sensibilitatea este un parametru care determină univoc caracteristicile fotoelementului şi nu depinde de regimul de funcționare. Sensibilitatea în regim de saturație nu depinde de tensiunea aplicată sau de fluxul luminos incident şi se modifică slab cu frecvența de modulare a luminii sau cu temperatura.

În cazul fotorezistorilor un astfel de parametru nu se poate defini. Din aceste motive pentru fotorezistori, în funcție de regimul de utilizare se definesc ca parametri sensibilitatea în curent sau sensibilitatea în tensiune.

Sensibilitatea integrală în curent a fotorezistorului este determinată atât de materialul şi dimensiunile stratului fotosensibil, cât şi de regimul de funcționare. Acest parametru creşte liniar cu tensiunea aplicată, se modifică odată cu modificarea fluxului luminos incident deoarece caracteristicile energetice ale fotorezistorilor sunt neliniare, scade odată cu creşterea frecvenței de modulare a luminii incidente datorită inerției fotorezistorilor şi depinde de temperatură. Dacă tensiunea V, aplicată pe fotorezistor este menținută constantă, atunci ***sensibilitatea integrală statică în curent*** se defineşte prin relația,

$$S_I = \frac{I_L}{\Phi_0} = \frac{I - I_0}{\Phi_0} = \frac{1}{\Phi_0}\left(\frac{V}{R_f} - \frac{V}{R_0}\right) = \frac{V}{\Phi_0}\cdot\frac{R_0 - R_f}{R_0 R_f} = \frac{V}{\Phi_0}\cdot\frac{\Delta R}{R_0(R_0 - \Delta R)}, \quad (9.9.39)$$

unde R_f este rezistența fotorezistorului pentru un anumit flux luminos incident, iar $\Delta R = R_0 - R_f$ este variația rezistenței fotorezistorului la iradiere. Aşa cum se poate observa din (9.9.39), sensibilitatea în curent este proporțională cu tensiunea aplicată. Pentru a elimina această dependență se defineşte sensibilitatea în curent specifică cu ajutorul relației,

$$s_I = \frac{I_L}{\Phi_0 V} = \frac{\Delta R}{\Phi_0 R_0(R_0 - \Delta R)}. \quad (9.9.40)$$

De regulă, sensibilitatea integrală statică în curent se măsoară la iluminarea de 200lx, produsă de corpul absolut negru a cărui temperatură este indicată în buletinul cu care este livrat fotorezistorul. Sensibilitatea maximă în curent este determinată de tensiunea maximă admisă de fotorezistor, adică,

$$S_{I,max} = s_{I,max}\cdot V_{max}. \quad (9.9.41)$$

Cum fotorezistorii trebuie să funcționeze pentru un interval larg de fluxuri luminoase este necesar ca la fluxuri mari să micşorăm tensiunea aplicată pentru a evita încălzirea stratului fotosensibil, iar la fluxuri mici să mărim tensiunea pentru a creşte sensibilitatea. Din aceste motive tensiunea maximă admisă, V_{max}, la fluxuri luminoase slabe se alege ținând cont de tensiunea de străpungere, V_s, a stratului fotosensibil, iar la fluxuri mari se alege ținând cont de puterea de disipare maximă $P_{d,max}$. Sensibilitatea integrală în curent, la fluxuri luminoase slabe, când este satisfăcută condiția

$\Delta R << R_0$, este dată de relația,

$$S_I = \frac{V}{\Phi_0} \cdot \frac{\Delta R}{R_0(R_0 - \Delta R)} \cong \frac{V}{\Phi_0} \cdot \frac{\Delta R}{R_0^2}, \tag{9.9.42}$$

iar,

$$s_I \cong \frac{1}{\Phi_0} \cdot \frac{\Delta R}{R_0^2}. \tag{9.9.43}$$

uneori, pentru a caracteriza sensibilitatea fotorezistorilor se utilizează ca parametri variația relativă a rezistenței $\Delta R / R_0$ sau raportul dintre rezistența la întuneric şi rezistența la iluminare, adică R_0 / R_f. Ultimul parametru este folosit în cazul în care rezistența la iluminare scade cu cel puțin un ordin de mărime. Parametrii de sensibilitate $\Delta R / R_0$ şi R_0 / R_f nu depind de tensiunea aplicată.

Sensibilitatea integrală în tensiune a fotorezistorilor se defineşte ca fiind raportul dintre semnalul cules pe rezistența de sarcină şi fluxul luminos incident, adică,

$$S_V = \frac{V_L}{\Phi_0}. \tag{9.9.44}$$

În continuare vom calcula semnalul în tensiune pe rezistența de sarcină R_L (Fig.9.47a). In absența iluminării stratului fotosensibil, prin circuit trece curentul,

$$I_0 = \frac{V_0}{R_0 + R_L}, \tag{9.9.45}$$

iar în prezența iluminării, curentul va fi,

$$I = \frac{V_0}{R_0 - \Delta R + R_L}, \tag{9.9.46}$$

şi deci, semnalul în tensiune va fi dat de,

$$V_L = R_L(I - I_0) = \frac{V_0 R_L \Delta R}{(R_L - \Delta R + R_L)(R_0 + R_L)}. \tag{9.9.47}$$

Astfel, pentru sensibilitatea în tensiune obținem,

$$S_V = \frac{V_0 R_L \Delta R}{\Phi_0 (R_L - \Delta R + R_L)(R_0 + R_L)}. \tag{9.9.48}$$

Dacă rezistența la întuneric, R_0, variază slab la iluminare ($\Delta R << R_0$), atunci,

$$S_V = \frac{V_0 R_L \Delta R}{\Phi_0 (R_0 + R_L)^2} . \tag{9.9.49}$$

La fel ca şi în cazul sensibilității specifice în curent se poate defini sensibilitatea specifică în tensiune,

$$s_V = \frac{S_V}{V_0} = \frac{R_L \Delta R}{\Phi_0 (R_L - \Delta R + R_L)(R_0 + R_L)} , \tag{9.9.50}$$

care, în cazul $\Delta R << R_0$, va avea forma,

$$s_V = \frac{R_L \Delta R}{\Phi_0 (R_0 + R_L)^2} . \tag{9.9.51}$$

Sensibilitatea în tensiune, aşa cum rezultă din (9.9.49) sau (9.9.51), depinde de raportul dintre rezistența de sarcină R_L şi rezistența de întuneric R_0 şi are valoarea maximă atunci când,

$$R_L = \sqrt{R_0 (R_0 - \Delta R)} . \tag{9.9.52}$$

Când $\Delta R << R_0$, avem $R_L = R_0$. În aceste condiții se măsoară principalii parametri ai fotorezistențelor. Cu rezistența de sarcină optimă, relația (9.9.47) se poate scrie sub forma,

$$V_L = \frac{V_0}{4} \cdot \frac{\Delta R}{R_0} . \tag{9.9.53}$$

Această relație este utilizată pentru determinarea experimentală a raportului $(\Delta R / R_0)$ prin măsurarea tensiunii de alimentare a circuitului, V_0, şi a variației de tensiune pe rezistența de sarcină la iluminare când $\Delta R << R_0$.

În cazul când variația relativă a rezistenței la iluminare este mare, atunci sensibilitatea în tensiune, dată de relația (9.9.50), pentru $R_0 = R_L$, se poate exprima astfel,

$$s_V = \frac{V_0 \Delta R}{2\Phi_0 (2R_0 - \Delta R)} = \frac{V_0 (\Delta R / R_0)}{2\Phi_0 (2 - \Delta R / R_0)} . \tag{9.9.54}$$

Dacă $\Delta R / R_0 \cong 1$, atunci $s_V \cong V_0 / (2\Phi_0)$.

Fluxul luminos de prag şi detectivitatea fotorezistorilor sunt limitate de zgomotele specifice acestui tip de fotodetectori: zgomotul termic $\sqrt{\overline{U_T^2}}$; zgomotul de generare-recombinare $\sqrt{\overline{U_{g-r}^2}}$; zgomotul de curent $\sqrt{\overline{U_{1/\nu}^2}}$; zgomotul cauzat de iradierea de fond $\sqrt{\overline{U_i^2}}$.

În general zgomotele enumerate vor determina fluctuații ale tensiunii de la ieşirea

amplificatorului utilizat în schema de lucru a fotorezistorului, iar valoarea medie pătratică a zgomotului global este*),

$$\sqrt{\overline{U_Z^2}} = \sqrt{\overline{U_T^2} + \overline{U_{g-r}^2} + \overline{U_{1/v}^2} + \overline{U_i^2}} \ . \tag{9.9.55}$$

Ponderea unui tip sau altul de zgomote în fotorezistori este determinată în ultimă instanță de natura şi tehnologia de obținere. De exemplu, pentru fotorezistorii din PbS predomină zgomotul de curent în timp ce pentru fotorezistorii din CdS predomină zgomotul de generare-recombinare. Odată cu creşterea frecvenței de modulare a fluxului luminos incident zgomotul tuturor fotorezistorilor se micşorează dar, în acelaşi timp, scade sensibilitatea lor. Prin urmare, pentru fluxul luminos de prag al fotorezistorului în cazul modulării sinusoidale a radiației cu pulsația ω putem scrie,

$$\Phi_{p,\omega} = \frac{\sqrt{\overline{U_{Z\omega}^2}}}{s_{V\omega}} = \frac{\sqrt{\overline{U_{Z\omega}^2}}}{s_{V0}} \sqrt{1+(\omega\tau_0)^2} \ . \tag{9.9.56}$$

Cunoscând dependența experimentală $\Phi_{p,\omega} = f(\omega)$ se poate alege frecvența optimă de modulare a radiației incidente pentru a atinge o valoare minimă a fluxului de prag.

Foterezistorii destinați pentru detectarea semnalelor slabe din regiunea infraroşie a spectrului funcționează, de regulă, la temperaturi coborâte. În acest caz, fluxurile de prag sunt determinate, în principal, de fluctuațiile de fotoni incidenți din mediul ambiant. Prin urmare, în astfel de situații, va predomina zgomotul de iradiere iar fluxul de prag va fi dat de,

$$\Phi_{p,i} = \frac{\sqrt{\overline{U_i^2}}}{s_V} = \sqrt{\overline{\Phi_F^2}} \ , \tag{9.9.57}$$

unde cu $\sqrt{\overline{\Phi_F^2}}$ s-a notat valoarea medie pătratică a fluctuațiilor fluxului de fotoni incidenți din mediul în care se fac măsurătorile (zgomotul luminos de fond).

Pentru fotorezistori, detectivitatea spectrală la limită se poate calcula cu ajutorul relației**),

$$D_\lambda^* = \frac{\lambda}{2hc}\sqrt{\frac{\eta}{N}} = 2{,}52 \cdot 18^{18}\lambda\sqrt{\eta N} \, . \tag{9.9.58}$$

unde lungimea de undă λ se măsoară în μm, iar densitatea fotonilor N, proveniți din iradierea de fond, se măsoară în $\text{fotoni}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Din această relație rezultă că pragul de detectivitate a fotorezistorilor, care funcționează în regimul de limitare cauzat de fluctuațiile fluxului de fotoni de fond, se poate mări dacă se micşorează zgomotul luminos de fond, adică mărimea N. Utilizând ecrane şi sisteme de răcire speciale se poate ajunge cu pragul de detectivitate spectrală până aproape de valoarea teoretică.

*) P.W.Kruse, L.D. McGlauchli, R.B. McQuistan, „Elements of infrared Technology", Wiley, New York, 1962.
**) R.H.Kingston, Detection of optical and infrared radiation, Berlin-New York, Springer, 1978.

B. EFECTUL FOTOVOLTAIC.

În cazul când un semiconductor este iluminat, poate să apară nu numai o creştere a conductivităţii electrice a semiconductorului (fenomenul de fotoconducţie), ci şi o ***tensiune fotoelectromotoare (fem)***. Cauza generală a apariţiei tensiunii fem, cel puţin în cazurile cele mai cunoscute, constă în difuzia sau driftul purtătorilor de sarcină generaţi de lumină sub acţiunea câmpurilor locale şi care, în urma acumulării, pot determina apariţia sarcinilor spaţiale. Prin urmare, fenomenele fotovoltaice reprezintă o clasă de efecte în care lumina determină apariţia unei diferenţe de potenţial între două puncte diferite ale semiconductorului. Fototensiunea care apare este rezultatul direct al abaterii de la echilibrul termodinamic ca urmare a deplasării purtătorilor de sarcină, generaţi de lumină, sub acţiunea câmpurilor locale. Câmpurile electrice interne pot avea o proveniență foarte diferită: (1) doparea diferită a unor regiuni din cristalul semiconductor (joncţiunea p-n); (2) modificarea compoziţiei chimice a cristalului semiconductor (heterojoncţiunile); (3) unele abateri de la periodicitatea cristalului, ca de exemplu prezenţa suprafeţelor, care pot duce la formarea barierelor Schottky şi deci şi a unui câmp electric local de suprafaţă; (4) fluctuaţiile locale ale concentraţiei impurităţilor de asemenea pot determina apariţia câmpurilor electrice locale, dar cum aceste fluctuaţii au o distribuţie haotică, tensiunea fotovoltaică sumară este egală cu zero. In continuare noi vom analiza apariţia tensiunii fotoelectromotoare în urma difuziei purtătorilor de sarcină generaţi de lumină şi vom arăta cum generarea optică în prezenţa câmpului magnetic poate determina apariţia unei diferenţe de potenţial.

1. EFECTUL FOTOVOLTAIC ÎN JONCŢIUNEA P-N.

Să considerăm o joncţiune p-n în absenţa iluminării şi nepolarizată (Fig.9.50a). La realizarea contactului dintre regiunile semiconductoare n şi p, purtătorii de sarcină majoritari (electronii din regiunea n, cu concentraţia n_{no}, şi golurile din regiunea p, cu concentraţia p_{po}) vor difuza spre regiunile unde concentraţiile purtătorilor de acelaşi tip (electronii minoritari din regiunea p, cu concentraţia $n_{po} << n_{no}$, şi golurile minoritare din regiunea n, cu concentraţia $p_{no} << p_{po}$) sunt mici. Astfel, în regiunea n rămân donorii ionizaţi, iar în regiunea p rămân acceptorii ionizaţi şi apare câmpul electric intern E (Fig.9.50a), care se opune difuziei, determinând formarea barierei de potenţial eV_b, pentru purtătorii de sarcină majoritari. Curenţii I_{nn} şi I_{pp} (Fig.9.50b), determinaţi de mişcarea de difuzie a purtătorilor de sarcină majoritari, se numesc ***curenţi de difuzie***. Odată cu formarea câmpului intern în joncţiunea p-n are loc o mişcare de drift a electronilor minoritari din regiunea p spre regiunea n şi a golurilor minoritare din regiunea n spre regiunea p, determinând apariţia curenţilor de drift I_{np} şi I_{pn} (Fig.9.50b). Curentul total,

$$I_s = I_{pn} + I_{np}, \qquad (9.9.59)$$

cauzat de mişcarea de drift a purtătorilor de sarcină minoritari reprezintă curentul invers al joncțiunii. Dacă se neglijează generarea termică a purtătorilor de sarcină în interiorul stratului de sarcină spațială, atunci curentul invers I_s va fi determinat de purtătorii de sarcină minoritari de echilibru care sunt generați termic de o parte şi de alta a stratului de sarcină spațială până la distanțe egale cu lungimile de difuzie corespunzătoare. Deoarece fiecare purtător de sarcină minoritar care se apropie

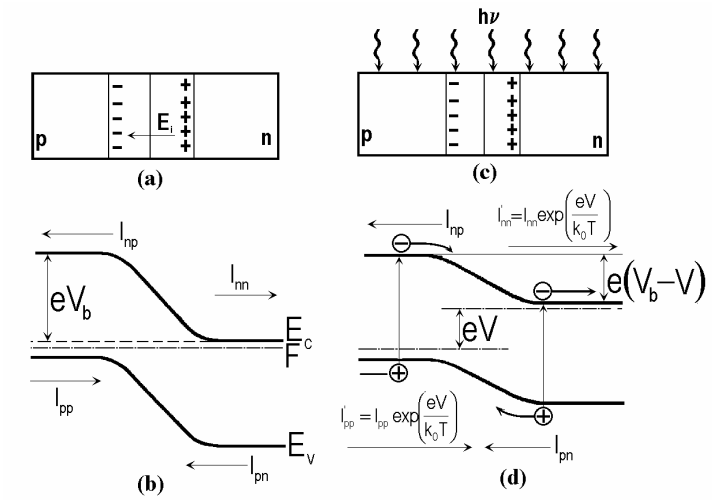


Fig.9.50. Joncțiunea p-n la echilibru termodinamic (a şi b) şi în prezența iluminării, când are loc generarea şi separarea perechilor electron-gol (c şi d).

de stratul de sarcină spațială este imediat antrenat de câmpul intern al joncțiunii şi trecut în regiunea opusă rezultă că, pentru orice valoare a barierei de potențial V_b, curentul de drift al purtătorilor de sarcină minoritari este un curent de saturație. La echilibru termodinamic, curentul prin joncțiunea p-n, izolată termic, trebuie să fie egal cu zero, adică curenții de difuzie I_{nn} şi I_{pp} trebuie să fie egali cu curenții de drift, care curg în sensuri opuse (Fig.9.50b), adică,

$$I_{nn} = I_{np} = I_{ns} \;\; ; \;\; I_{pp} = I_{pn} = I_{ps}\,, \tag{9.9.60}$$

iar curentul în circuitul extern va fi,

$$I = I_{nn} + I_{pp} - I_{np} - I_{pn} = 0\,. \tag{9.9.61}$$

Dacă pe joncțiunea p-n cade un flux de fotoni a căror energie este mai mare sau egală cu lărgimea benzii energetice interzise atunci, datorită absorbției fotonilor, va avea loc generarea perechilor de electroni şi goluri, adică a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Purtătorii de sarcină majoritari, generați de lumină de-o parte şi de alta a stratului de sarcină spațială sunt respinşi de câmpul intern al joncțiunii în timp ce purtătorii de sarcină minoritari de neechilibru sunt accelerați de

câmpul intern al joncțiunii spre regiunile cu purtători de sarcină majoritari de acelaşi tip. Dacă joncțiunea p-n este legată în serie cu o rezistență de sarcină R_L, în circuit apare un fotocurent opus ca sens celui care ar trece prin R_L dacă joncțiunea neluminată ar fi polarizată direct (adică cu „+" pe regiunea p şi cu „-" pe regiunea n). Prin urmare, fotocurentul are acelaşi sens ca şi curentul invers de generare al joncțiunii neluminate (curentul de saturație $I_s = I_{ns} + I_{ps}$).

Electronii de neechilibru care au trecut din regiunea p în regiunea n şi golurile de neechilibru care trec din regiunea n în regiunea p vor determina apariția unui câmp electric orientat în sens opus câmpului intern din joncțiune. Astfel, bariera de potențial eV_b se va micşora cu eV ca şi cum joncțiunea ar fi fost polarizată direct cu tensiunea V. Echilibrul curenților este acum perturbat. Datorită micşorării barierei de potențial până la $e(V_b - V)$, va creşte curentul de difuziune al purtătorilor de sarcină majoritari. Starea staționară a sistemului se atinge în momentul când numărul perechilor de electroni şi goluri, generate de radiația incidentă, va fi egal cu numărul perechilor de purtători de sarcină majoritari, care trec peste bariera de potențial diminuată.

Dacă în circuitul joncțiunii p-n ideale se introduce rezistența de sarcină R_L, atunci o parte din purtătorii de sarcină minoritari, generați de lumină şi antrenați de câmpul intern, vor contribui la micşorarea barierei de potențial cu eV, iar o altă parte vor contribui la formarea în circuitul extern a curentului I. Având în vedere faptul că pentru orice valoare a barierei de potențial curenții de drift $I_{np} = I_{ns}$ şi $I_{pn} = I_{ps}$ au aceeaşi valoare, iar curenții de difuzie I'_{nn} şi I'_{pp} vor creşte după legea,

$$\begin{aligned} I'_{nn} &= I_{nn}\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right) = I_{np}\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right) = I_{ns}\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right); \\ I'_{pp} &= I_{pp}\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right) = I_{pn}\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right) = I_{ps}\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right), \end{aligned} \tag{9.9.62}$$

pentru curentul I obținem expresia,

$$I = I'_{nn} + I'_{pp} - I_{np} - I_{pn} - I_L = \frac{V}{R_L}, \tag{9.9.63}$$

sau, ținând cont de (9.9.59)-(9.9.62), obținem,

$$I = I_s\left[\exp\left(\frac{eV}{k_0T}\right) - 1\right] - I_L. \tag{9.9.64}$$

Relația (9.9.64) reprezintă ecuația fundamentală a fotodetectorului ideal cu joncțiune p-n. In această expresie, fotocurentul I_L este independent de tensiunea aplicată şi reprezintă curentul determinat de acțiunea luminii, iar I_s este curentul de saturare a cărui expresie, în teoria Shockley, este,

$$I_s = eS\left(\frac{n_p D_n}{L_n} + \frac{p_n D_p}{L_p}\right).$$

In condiții de circuit deschis ($I = 0$) din (9.9.64) obținem,

$$V_{CD} = \frac{k_0 T}{e} \ln\left(1 + \frac{I_L}{I_s}\right), \tag{9.9.65}$$

iar în regim de scurtcircuit ($V = 0$), avem,

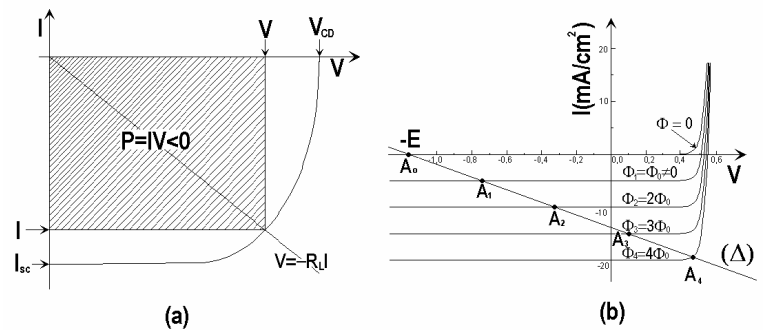


Fig.9.51. Caracteristica curent-tensiune a unui fotoelement (a) şi caracteristicile curent-tensiune ale unei fotodiode pentru diferite intensități ale radiației incidente (b).

$$I_{sc} = -I_s - I_L . \tag{9.9.66}$$

Polaritatea fototensiunii la circuit deschis V_{CD} este determinată de semnele sarcinilor acumulate („+" la regiunea p şi „-" la regiunea n).

În funcție de rezistența de sarcină R_L, mulțimea punctelor (I, V) determină o curbă în cadranul patru al planului (I, V), care se numeşte ***caracteristica fotoelementului*** (Fig.9.51a)**.** De fapt, chiar pentru $R_L = 0$, căderea e tensiune pe diodă nu este nulă deoarece există contribuția rezistenței serie a dispozitivului, r_s, determinată de rezistențele regiunilor neutre şi ale contactelor. Pentru acest mod de funcționare remarcăm faptul că produsul $P = IV < 0$, ceea ce este în concordanță cu convenția termodinamică pentru dispozitive generatoare de putere. Intersectând caracteristica din figura 9.51a cu dreapta de ecuație $V = -R_L I$ obținem punctul de funcționare al dispozitivului, iar puterea debitată este egală cu aria dreptunghiului haşurat. Se poate observa uşor că există o singură valoare a rezistenței de sarcină R_{Lm} pentru care puterea debitată este maximă.

Fotocurentul şi tensiunea corespunzătoare puterii maxime se determină din condiția $(dP/dV)=0$, dar utilizarea acestei ecuații necesită cunoaşterea ecuației caracteristicii $I=I(V)$.

În figura 9.51b este reprezentată grafic relația (9.9.64) când $I_s=10^{-8}mA/cm^2$ şi $k_0T/e=0{,}0258V$, pentru diferite fluxuri ale radiației incidente şi o sursă de polarizare în circuit. Se poate observa că, la polarizare inversă, curentul prin rezistența de sarcină este puternic influențat de acțiunea radiației luminoase. Astfel, presupunând că sursa de polarizare dezvoltă o forță electromotoare $-E$, punctul de funcționare A_0 a dispozitivului, în absența sursei de lumină ($\Phi=0$), se găseşte la intersecția caracteristicii cu dreapta de sarcină (Δ) de ecuație $E+V+R_LI=0$. Aşa cum rezultă din figura 9.51b, punctele de funcționare a dispozitivului pentru fluxurile $\Phi_1,...,\Phi_4$ sunt date de intersecțiile acestei drepte de sarcină (Δ) curent-tensiune. Astfel, dacă inițial (când $\Phi=0$) punctul de funcționare al dispozitivului se afla în A_0, atunci, la

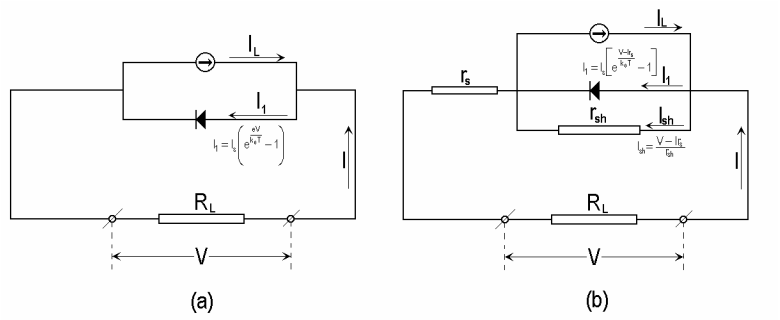


Fig.9.52. Schema echivalentă simplă a unei celule solare (a) şi schema echivalentă a unei celule solare când se ține cont de rezistența serie r_s şi rezistența shunt r_{sh}.

iluminare acesta se mută în A_1, ..., A_4, determinând o scădere puternică a tensiunii de pe dispozitiv şi o creştere corespunzătoare a tensiunii de pe rezistența de sarcină R_L, conform ecuației dreptei de sarcină (Δ). Acesta este domeniul în care dispozitivul funcționează ca fotodiodă.

Schema echivalentă a dispozitivului care justifică ecuația (9.9.64) este reprezentată în figura 9.52a şi constă dintr-un generator de curent constant I_L, care reprezintă efectul iluminării, în paralel cu o joncțiune p-n obişnuită. Luarea în considerație în schema echivalentă a contribuției rezistenței serie precum şi a fenomenelor de generare-recombinare din regiunea de sarcină spațială se poate face prin introducerea în schema echivalentă a rezistenței serie r_s şi a unei rezistențe paralele r_{sh}, montate ca în figura 9.52b. Pentru această schemă echivalentă, caracteristica curent-tensiune are forma,

$$I = I_s\left\{\exp\left[\frac{e(V - Ir_s)}{k_0 T}\right] - 1\right\} + \frac{V - Ir_s}{r_{sh}} - I_L . \qquad (9.9.67)$$

În figura 9.53 este reprezentată conectarea fotodiodei în circuit şi simbolul fotodiodei. Astfel, dacă fotodioda este polarizată invers cu tensiunea V, atunci reluând raționamentul în care a fost dedusă relația (9.9.64) şi presupunând că $r_s = 0$, pentru caracteristica curent-tensiune în condiții de

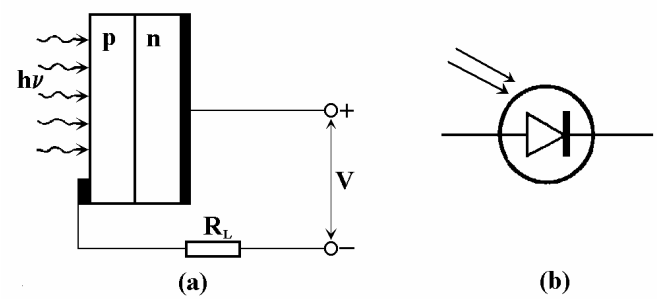


Fig.9.53. Conectarea fotodiodei în circuit (a) şi simbolul fotodiodei (b).

iluminare obținem expresia,

$$I = I_s\left\{\exp\left[\frac{e(IR_L - V)}{k_0 T}\right] - 1\right\} - I_L . \qquad (9.9.68)$$

Dacă $V >> IR_L$ şi $eV >> k_0 T$, atunci di (9.9.68) se obține,

$$I = -I_S - I_L , \qquad (9.9.69)$$

de unde rezultă că prin rezistența de sarcină R_L trece un curent format din curentul invers de întuneric I_s şi fotocurentul I_L, cauzat de generarea optică a purtătorilor de sarcină minoritari. Aşa cum rezulta din relația (9.9.69), curentul total I nu depinde de valoarea tensiunii de polarizare inversă. Dacă notăm cu n_f numărul de fotoni absorbiți în unitatea de timp şi de volum a semiconductorului, $n_f = \Phi_0(1-R)/h\nu$, iar cu η randamentul cuantic al efectului fotoelectric intern, atunci fotocurentul I_L se poate exprima prin relația,

$$I_L = e \cdot \frac{\Phi_0(1-R)}{h\nu} \cdot \eta \cdot Q_c = \Re_\lambda \Phi_0 , \qquad (9.9.70)$$

unde mărimea Q_c se numeşte coeficient de colectare şi reprezintă raportul dintre numărul purtătorilor de sarcină separați de câmpul electric intern al joncțiunii şi numărul total al purtătorilor de

sarcină generați optic.

2. TEORIA EFECTULUI FOTOVOLTAIC ÎN JONCȚIUNEA P-N.

În continuare ne propunem să calculăm principalele caracteristici ale unei celule fotovoltaice utilizând ecuațiile de continuitate şi de transport ale purtătorilor de sarcină. Situația fizică reală se poate reprezenta prin modelul unidimensional din figura 9.54 unde regiunea p este iluminată pe direcția axei x, iar lărgimea regiunii de sarcină spațială este neglijată deoarece în condiții obişnuite de funcționare a celulei, grosimea ei este mult mai mică decât lungimile de difuzie ale purtătorilor de sarcină de neechilibru sau decât dimensiunile geometrice ale regiunilor p sau n. Dacă N_0 este numărul fotonilor care cad normal pe unitatea de suprafață a regiunii p şi în unitatea de timp, atunci numărul fotonilor care ajung în planul x al celulei fotovoltaice cu geometria din figura 9.54, conform

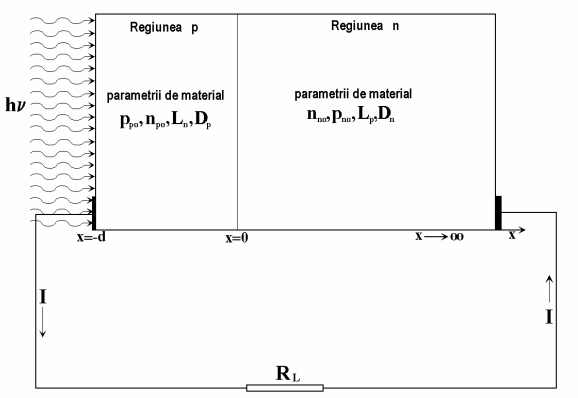


Fig.9.54. Modelul geometric pentru teoria efectului fotovoltaic în joncțiunea p-n.

relației (9.9.3), va fi dat de expresia,

$$N(x) = N_0(1-R)e^{-\alpha(x+d)}, \tag{9.9.71}$$

iar numărul perechilor electron-gol, generate în unitatea de timp prin absorbția de fotoni pe o distanță va fi egal cu $-\frac{dN}{dx}dx$, şi deci funcția de generare, prin analogie cu (9.9.5), se poate scrie sub forma,

$$g'(x) = \alpha\eta N_0(1-R)e^{-\alpha(x+d)} = g'_0 e^{-\alpha(x+d)}. \tag{9.9.72}$$

unde $g'_0 = \alpha\eta N_0(1-R)$. În aceste condiții ecuațiile de continuitate pentru golurile în exces din regiunea n şi pentru electronii în exces din regiunea p, se pot scrie sub forma,

$$\frac{d^2(n_p - n_{po})}{dx^2} - \frac{n_p - n_{po}}{L_n^2} = -\frac{g_0'}{D_n} e^{-\alpha(x+d)}, \qquad (x < 0); \tag{9.9.73}$$

$$\frac{d^2(p_n - p_{no})}{dx^2} - \frac{p_n - p_{no}}{L_p^2} = \frac{g_0'}{D_p} e^{-\alpha(x+d)} a, \qquad (x > 0). \tag{9.9.74}$$

Soluțiile ecuațiilor de acest tip pot fi scrise ca o sumă dintre soluția ecuației omogene corespunzătoare şi a unei soluții particulare a ecuației neomogene. Se poate alege, de exemplu, o soluție particulară a ecuației (9.9.73) de forma $Ce^{-\alpha(x+d)}$ şi se poate dovedi că ea satisface această ecuație dacă constanta C are valoarea,

$$C = \frac{g_0'\tau_n}{1 - \alpha^2 L_n^2}. \tag{9.9.75}$$

Astfel, soluția generală a ecuației (9.9.73) se poate scrie sub forma,

$$n_p(x) - n_{po} = A\,ch\frac{x}{L_n} + B\,sh\frac{x}{L_p} + \frac{g_0'\tau_n}{1 - \alpha^2 L_n^2} e^{-\alpha(x+d)}, \tag{9.9.76}$$

iar soluția generală a ecuației (9.9.74) are o formă similară,

$$p_n(x) - p_{no} = Ce^{x/L_p} + De^{-x/L_p} + \frac{g_0'\tau_p}{1 - \alpha^2 L_p^2} e^{-\alpha(x+d)}. \tag{9.9.77}$$

În modelul considerat în figura 9.54 dispozitivul este considerat ca având o extensie considerabilă în sensul pozitiv al axei x ($x \to +\infty$). Deoarece $p_n(x) - p_{no}$ trebuie să se anuleze pentru valori mari ale lui x, constanta arbitrară C trebuie să fie egală cu zero adică $C = 0$. Celelalte trei constante A, B şi D din relațiile (9.9.76) şi (9.9.77) se calculează impunând condițiile la limită,

$$\frac{n_p(0)}{n_{po}} = \frac{p_n(0)}{p_{no}} = e^{eV/k_0T}, \tag{9.9.78}$$

şi condiția la suprafața $x = -d$,

$$D_n\left[\frac{d(n_p - n_{po})}{dx}\right]_{x=-d} = s\left[n_p(-d) - n_{po}\right], \tag{9.9.79}$$

unde s este viteza de recombinare la suprafață. Urmând acest procedeu se poate arăta că,

$$D = p_{no}\left(e^{eV/k_0T} - 1\right) - \frac{g_0'\tau_n}{1-\alpha^2 L_n^2} e^{-\alpha d}; \tag{9.9.80}$$

$$A = n_{po}\left(e^{eV/k_0T} - 1\right) - \frac{g_0'\tau_p}{1-\alpha^2 L_n^2} e^{-\alpha d}; \tag{9.9.81}$$

$$B = A \cdot \frac{\text{sch}\frac{d}{L_n} + \frac{D_n}{L_n}\text{sh}\frac{d}{L_n}}{\frac{D_n}{L_n}\text{ch}\frac{d}{L_n} + \text{ssh}\frac{d}{L_n}} + \frac{g_0'\tau_n}{1-\alpha^2 L_n^2} \cdot \frac{s + \alpha D_n}{\frac{D_n}{L_n}\text{ch}\frac{d}{L_n} + \text{ssh}\frac{d}{L_n}}. \tag{9.9.82}$$

Curentul care curge prin joncțiunea p-n se poate evalua cu ajutorul expresiei,

$$j = \left(j_p\big|_{x=0} + j_n\big|_{x=0}\right) = e\left[D_n \frac{d(n_p - n_{po})}{dx} - D_p \frac{d(p_n - p_{no})}{dx}\right]_{x=0}, \tag{9.9.83}$$

şi, după efectuarea calculelor, rezultatul se poate exprima sub forma,

$$j = j_s\left(e^{eV/k_0T} - 1\right) - j_L, \tag{9.9.84}$$

unde,

$$j_s = e\left(\frac{p_{no}D_p}{L_p} + \frac{n_{po}D_n}{L_n} \cdot \frac{\text{sch}\frac{d}{L_n} + \frac{D_n}{L_n}\text{sh}\frac{d}{L_n}}{\frac{D_n}{L_n}\text{ch}\frac{d}{L_n} + \text{ssh}\frac{d}{L_n}}\right), \tag{9.9.85}$$

este curentul de saturație care depinde numai de parametrii dimensionali şi de natura materialului semiconductor din care este făcută celula fotovoltaică şi este independent de nivelul iluminării. Mărimea,

$$j_L = \frac{eg_0'L_p^2 e^{-\alpha d}}{1-\alpha^2 L_p^2}\left(\frac{1}{L_p} - \alpha\right) +$$

$$+ \frac{eg_0'L_n^2}{1-\alpha^2 L_n^2}\left\{\frac{1}{L_n}\left[\frac{\left(\text{sch}\frac{d}{L_n} + \frac{D_n}{L_n}\text{ssh}\frac{d}{L_n}\right)ee^{-\alpha d} - s - \alpha D_n}{\frac{D_n}{L_n}\text{ch}\frac{d}{L_n} + \text{ssh}\frac{d}{L_n}}\right] - \alpha e^{-\alpha d}\right\}, \tag{9.9.86}$$

este fotocurentul de generare independent de V, dar care este proporțional cu intensitatea iluminării

dată de factorul $g_0' = \alpha\eta(1-R)\cdot\frac{\Phi_o}{h\nu}$. Curentul de generare (9.9.86) reprezintă acea parte a excesului de electroni şi goluri creată de lumina incidentă care continuă şa difuzeze prin joncțiune. Se poate arăta uşor că densitatea de curent de generare a golurilor, dată de primul termen din ecuația (9.9.86), este totdeauna pozitivă pentru orice α, L_p^{-1} şi d. Este mai greu de demonstrat acelaşi lucru pentru curentul de generare al electronilor din regiunea p, dar intuitiv aceasta este uşor de admis.

Din relația (9.9.84) şi din figura (9.51b) este evident că, cu cât j_L este mai mare, cu atât puterea produsă în circuitul exterior creşte şi cu atât mai mare este eficiența transformării energiei luminoase în energie electrică. Deşi curentul de generare este în toate cazurile proporțional cu intensitatea iluminării, există şi alți factori care joacă un rol important în determinarea mărimii lui j_L. Din ecuația (9.9.86) este clar că timpii de viată lungi τ_n şi τ_p (şi deci şi lungimile de difuzie L_n şi L_p mari) în regiunile n şi p vor contribui la realizarea valorilor mari ale lui j_L. Recombinarea la suprafață micşorează doar curenții de difuzie care străbat joncțiunea şi deci o micşorare a vitezei de recombinare va duce la creşterea densității curentului de generare. De asemenea adâncimea joncțiunii sub suprafața iluminată este un factor critic. Dacă joncțiunea este prea adâncă toată lumina va fi absorbită în într-un strat îndepărtat de joncțiune şi curenții de difuzie vor avea de străbătut o distanță mare şi vor suferi o reducere serioasă datorită recombinării, înainte de a întâlni joncțiunea. Pe de altă parte, dacă ea este prea puțin adâncă, atunci o parte din lumină va pătrunde în regiunea de după joncțiune, înainte de a fi absorbită, şi din nou curenții de difuzie nu mai au unde să circule. Adâncimea ideală este de ordinul distanței de atenuare exponențială $1/\alpha$, asociată cu absorbția luminii incidente. Deoarece tensiunea maximă a circuitului deschis, care se obține la o iluminare puternică, este de ordinul barierei de potențial V_b a joncțiunii, este avantajos să folosim nivele de dopare destul de ridicate în ambele regiuni n şi p, pentru a obține valori cât mai mari posibile ale acestei mărimi.

Modelul teoretic prezentat mai sus s-a referit la o situație în care celula fotovoltaică este iluminată cu lumină monocromatică. În multe aplicații ale acestui dispozitiv sursa de iluminare este lumina solară care are un spectru continuu destul de larg. În acest caz este necesar să calculăm distribuția spectrală a generării purtătorilor de sarcină de neechilibru, care nu va mai fi o funcție exponențială simplă de tipul (9.9.72), ci o suprapunere de mai multe funcții exponențiale, care corespund la mai multe lungimi de undă, fiecare având un coeficient de absorbție $\alpha(\lambda)$ caracteristic, obținut din spectrul de absorbție optică observat pentru cristalul semiconductor şi câte un factor de inensitate $N_0(\lambda)$, caracteristic intensității spectrale a luminii solare, pentru fiecare lungime de undă. Ideal $g'(x)$ ar trebui reprezentat ca o integrală din cantitatea $\alpha(\lambda)\eta(\lambda)(1-R)N_0(\lambda)e^{-\alpha(x+d)}$, iar ecuațiile de continuitate ar deveni ecuații integrale, care în cazul de față nu ar avea soluții analitice. Singura alternativă este de a folosi procedee numerice. Trebuie subliniat că valabilitatea generală a rezultatelor obținute în cazul monocromatic se extinde şi în această situație complexă.

3.EFECTUL FOTOVOLTAIC ANOMAL.

În cazul straturilor subțiri semiconductoare, obținute prin evaporare termică în vid sub un anumit unghi dintre fasciculul molecular şi normala la suprafața suportului condensor, s-a observat un efect fotovoltaic anomal (EFVA) de mare, care depăşea cu mai multe ordine de mărime potențialul corespunzător lărgimii benzii energetice interzise a semiconductorului (tensiunea fotovoltaică poate atinge valori de ordinul a 5000V). Acest efect a fost observat prima dată de Goldstein şi Pensak*) şi apoi a fost studiat de mai mulți autori de-a lungul anilor atât pe semiconductorii elementari cât şi pe semiconductorii binari de tipul $A^{II}B^{VI}$ sau $A^{III}B^{V}$. În comparație cu efectul fotovoltaic obişnuit, efectul fotovoltaic anomal are o serie de particularități interesante:

- Fototensiunea în cazul EFVA poate depăşi cu mai multe ordine de mărime fototensiunea

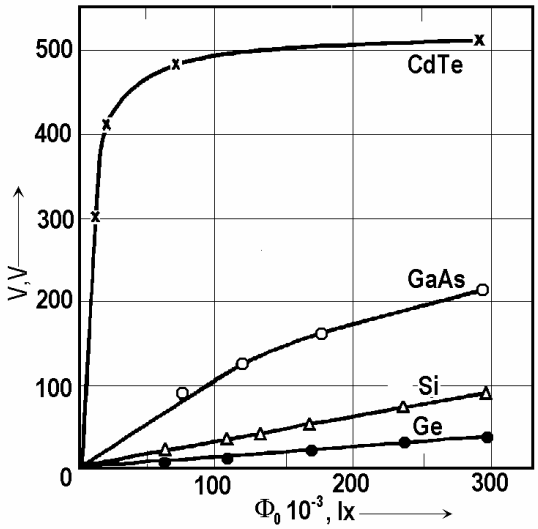


Fig.9.55. Dependența fototensiunii în funcție de intensitatea radiației incidente pentru straturile subțiri policristaline realizate din diferite materiale semiconductoare.

corespunzătoare lărgimii benzii energetice interzise a semiconductorului din care este obținut stratul subțire (Fig.9.55);

- Polaritatea fototensiunii în cazul EFVA depinde de condițiile de realizare a stratului subțire semiconductor;
- Fototensiunea obținută în cazul EFVA depinde de condițiile de iluminare (iluminare directă sau prin substratul de sticlă pe care este depus stratul subțire semiconductor);
- O altă particularitate interesantă*) a fost observată în cazul straturilor subțiri de CdTe şi CdSe, când s-a observat modificarea polarității tensiunii fotovoltaice în funcție de intensitatea radiației incidente. Această proprietate este foarte importantă deoarece pune în evidență faptul că la formarea tensiunii fotovoltaice contribuie cel puțin două procese fizice

*) B. Goldstein, L. Pensak, J. Appl. Phys., 30,155 (1959).

*) I. Munteanu, I. Dima, Mohamed Ismail Abd El Ati, Analele Univ. Bucureşti, **32**, 23 (1983).

care merg în sensuri opuse şi cu rate diferite care depind de intensitatea radiației incidente.

Toate modelele propuse până în prezent pentru a explica aceste particularități curioase şi interesante pot fi clasificate în două grupe: (a) modele în care stratul subțire fotovoltaic este considerat ca fiind un întreg şi (b) modele în care stratul fotovoltaic este presupus a fi constituit dintr-o mulțime de microcristalite care se succed. În cadrul modelelor din grupa (a) EFVA este explicat prin variația grosimii stratului subțire de-a lungul probei ori prin variația distribuției centrilor de recombinare

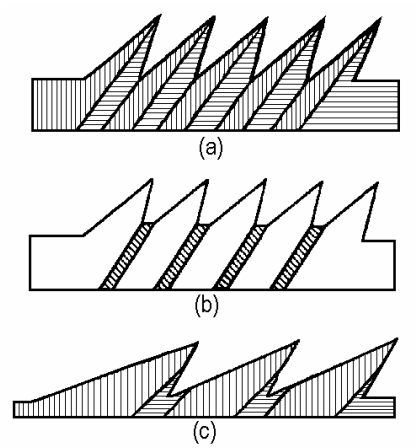


Fig.9.56. Diferite modele de structură ale straturilor subțiri policristaline pentru explicarea EFVA: a- modelul microjoncțiunilor p-n; b- modelul microcelulelor de difuziune; c- modelul efectului fotovoltaic anizotrop în combinație cu modelul microjoncțiunilor p-n.

de-a lungul stratului fotovoltaic. Toate modelele din această grupă în prezen sunt abandonate deoarece ele nu pot explica multe din particularitățile EFVA. Modelele din grupa a doua au la bază ideea că straturile fotovoltaice sunt formate dintr-o succesiune de microfotoelemente. În acest scop se presupune că straturile au o structură policristalină şi că fiecare microcristalită acționează sub acțiunea radiației incidente ca un microfotoelement. În continuare vom analiza, pe scurt, metodele din grupa (b).

Modelul cu joncțiuni p-n. În cadrul acestui model se consideră că EFVA este rezultatul sumării fototensiunilor elementare care apar în microjoncțiunile p-n din regiunea de interfață a microcristalitelor (Fig.9.56a). Astfel, pentru microfotoelementul „i" se va genera fototensiunea V_i^{p-n}, care se poate exprima prin relația,

$$V_i^{p-n} = \frac{k_0 T}{e} \ln\left(1 + \frac{j_{sci}}{j_{rsi}}\right), \qquad (9.9.87)$$

unde j_{sci} este fotocurentul de scurt-circuit iar j_{rsi} este curentul de saturație la polarizare inversă în condiții de întuneric.

Modelul microfotoelementelor Dember. Acest model se poate explica cu ajutorul

efectului Dember în microcristalite (Fig.9.56b), iar fototensiunea elementară este dată de relația,

$$V_i^D = \frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{1-b}{1+b} \ln \frac{\sigma_L}{\sigma_0}, \qquad (9.9.88)$$

unde $b = \mu_n / \mu_p$ este raportul mobilităților electronilor şi golurilor, iar σ_L şi σ_0 sunt conductivitățile electrice ale regiunilor iluminare şi respectiv, neluminate. În scopul de a explica dependența polarității EFVA de compoziția spectrală a radiației incidente[**)] trebuie ținut cont de efectul Dember anomal.

Modelul defectelor de împachetare. Unele materiale semiconductoare pot cristaliza atât în faza cristalină cubică cât şi în faza hexagonală. Dacă stratul subțire fotovoltaic este format dintr-o succesiune de microcristalite cu faze cristaline diferite, atunci la interfața dintre acestea poate să apară bariere de potențial care pot acționa ca microfotoelemente sub acțiunea radiației luminoase.

Modelul efectului fotovoltaic anizotrop. În cadrul acestui model generarea fototensiunilor elementare este cauzată e difuzia anizotropă[*)] a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Acest efect este similare cu edecul fotoelectromagnetic clasic, iar fototensiunea elementară se poate exprima prin relația,

$$V_i^A = \frac{a_i \Phi_0}{A_i + B_i \Phi_0}, \qquad (9.9.89)$$

unde a_i este un parametru de anizotropie, Φ_0 este fluxul luminos incident iar A_i şi B_i sunt nişte constante care depind de dimensiunile geometrice ale microcristalitelor şi de viteza de recombinare la suprafață.

Remarcăm încă odată că nici unul din modelele prezentate mai sus nu poate explica în totalitate toate particularitățile exotice ale efectului fotovoltaic anomal.

În figura 9.9.57 sunt prezentate rezultatele experimentale cu privire la efectul fotovoltaic anomal observat în straturile subțiri de CdTe, obținute în anumite condiții. Nici unul din modelele analizate mai sus nu poate explica această particularitate interesantă. Modificarea polarității EFVA în funcție de intensitatea radiației incidente se poate explica numai dacă se presupune că acționează concomitent două mecanisme care merg în sensuri opuse. În acest scop vom considera modelul de strat subțire fotovoltaic din figura 9.56c, unde se consideră că stratul subțire este în formă de dinți de fierăstrău deoarece microcristalitele cresc pe direcția de evaporare termică. Mai departe vom presupune că volumul microcristalitelor au conductivitate de tip p, iar regiunea de interfață, datorită defectelor structurale are conductivitate de tip n. Mai departe, vom presupune că acționează concomitent modelul difuziei anizotrope şi modelul microbarierelor atunci. Timpul de viață al purtătorilor de sarcină de neechilibru variază în fiecare microcristalită din regiunea bazei, având o valoare mai mică spre stânga datorită vitezei de recombinare la suprafață si o valoare mai mare spre dreapta. În condiții de iluminare, electronii de neechilibru vor difuza de la dreapta spre stânga în fiecare microcristalită şi vor da naştere unui efect fotovoltaic pozitiv, cu fototensiunea elementară,

[**)] H. Kallman, G. Marmor, S. Trester, J. Appl. Phys.,**43**,469 (1972).

[*)] J.F.Schetzina, Phys. Rev., **B12**, 3339 (1975).

$$V_i^A = \frac{a_i \Phi_0}{A_i + B_i \Phi_0}. \tag{9.9.90}$$

Se poate observa uşor că în regiunea de interfață microjoncțiunile $n-p$ sunt obturate în timp ce microjoncțiunile p-n vor da un efect fotovoltaic negativ, care depinde de intensitate luminii conform relației,

$$V_i^{p-n} = -\frac{k_0 T}{e} \ln(1 + b_i \Phi_0), \tag{9.9.91}$$

unde b_i este o constantă care depinde de proprietățile fizice şi parametrii geometrici ai microcristalitei „i". Având în vedere relațiile (9.9.90) şi (9.9.91) şi presupunând că de-a lungul direcției pe care se măsoară efectul fotovoltaic există N microcristalite, atunci pentru fototensiunea totală

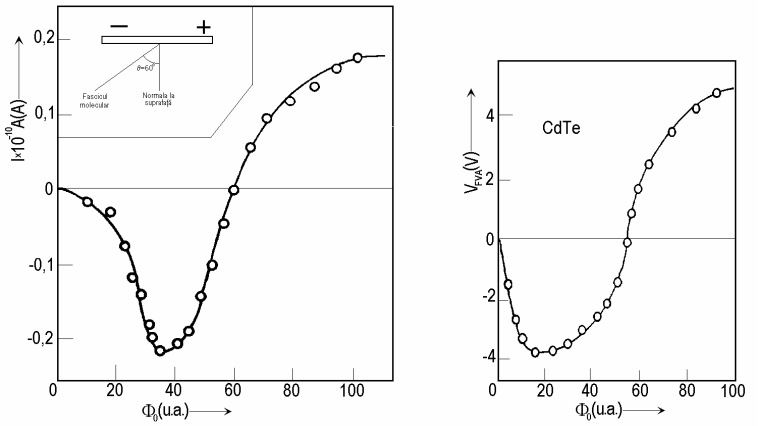


Fig.9.57. Fotocurentul de scurt-circuit (a) şi fototensiunea (b) în funcție de intensitatea radiației incidente exprimată în unități arbitrare în straturile subțiri policristaline de CdTe.

putem scrie relația,

$$V_{EFVA} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{a_i \Phi_0}{A_i + B_i \Phi_0} - \frac{k_0 T}{e} \ln(1 + b_i \Phi_0) \right], \tag{9.9.92}$$

de unde se poate observa că la intensități slabe ale radiației incidente predomină modelul efectului fotovoltaic anizotropic în timp ce la intensități mai mari predomină efectul fotovoltaic din microjoncțiunile p-n din regiunile de interfață ale microcristalitelor.

C. EFECTUL DEMBER.

Aşa cum rezultă din legea fundamentală a absorbției (8.5.4), fluxul de fotoni scade exponențial de la suprafața iluminată a semiconductorului spre interiorul lui. Din aceste motive şi concentrația perechilor electron-gol, generate de radiația incidentă, va scădea tot exponențial, iar purtătorii de sarcină de neechilibru vor difuza la suprafața spre interiorul semiconductorului. Aceşti curenți e difuzie vor perturba neutralitatea electrică a semiconductorului şi vor determina apariția unui câmp electric şi a unei tensiuni fotoelectromotoare. Apariția acestei fototensiunii, cauzată de

generarea neuniformă a purtătorilor de sarcină de către radiația incidentă într-un cristal semiconductor omogen, este cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de ***efectul Dember***[*)].

Remarcăm faptul că apariția efectului Dember nu presupune existența unei bariere de potențial. În acest caz semiconductorul este neomogen din alt punct de vedere şi anume acum este asimetrică geometria probei, care este semiinfinită. Fototensiunea Dember apare în regiunea suprafeței semiconductorului, în vecinătatea contactului metal-semiconductor sau de-a lungul semiconductorului de la suprafața iluminată spre suprafața întunecată. Întrucât fototensiunea Dember este independentă de barierele de potențial de suprafață ea reprezintă o componentă suplimentară care se adaugă sau se scade din fototensiunea de barieră. Cum stările de suprafață sunt practic întotdeauna prezente rezultă că pentru observarea efectului Dember se impun măsuri speciale.

În continuare vom calcula efectul Dember în cazul unidimensional. Pentru aceasta vom scrie ecuațiile pentru electroni şi goluri în cazul unui semiconductor cu conducție bipolară,

$$j_n = en\mu_n E + \mu_n k_0 T \frac{dn}{dx}, \quad j_p = ep\mu_p E - \mu_p k_0 T \frac{dp}{dx}, \tag{9.9.93}$$

unde s-au considerat relațiile lui Einstein $D_n = \mu_n k_0 T / e$ şi $D_p = \mu_p k_0 T / e$. Câmpul electric E din relațiile (9.9.93) reprezintă câmpul electric intern Dember, cauzat de abaterea de la neutralitatea electrică datorită difuziei purtătorilor de sarcină de neechilibru. Din (9.9.93), pentru curentul electric total rezultă,

$$j = j_n + j_p = e(n\mu_n + p\mu_p)E + k_0 T\left(\mu_n \frac{dn}{dx} - \mu_p \frac{dp}{dx}\right). \tag{9.9.94}$$

În condiții de circuit deschis, pentru câmpul electric Dember, obținem expresia,

$$E = -\frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{\mu_n \frac{dn}{dx} - \mu_p \frac{dp}{dx}}{n\mu_n + p\mu_p}. \tag{9.9.95}$$

În cazul conducției monopolare, când de exemplu $p = 0$, pentru câmpul Dember obținem expresia,

$$E = -\frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dx}, \tag{9.9.96}$$

iar fototensiunea Dember între punctele x_1 şi x_2 va fi,

$$V_{1,2} = \int_{x=x_1}^{x=x_2} E dx = -\frac{k_0 T}{e} \int_{x=x_1}^{x=x_2} \frac{dn}{n} = \frac{k_0 T}{e} \ln \frac{n(x_1)}{n(x_2)}, \tag{9.9.97}$$

unde $n(x_2)$ şi $n(x_1)$ sunt concentrațiile purtătorilor de sarcină în punctele x_2 şi respectiv, x_1.

În cazul conducției bipolare vom considera, în prima aproximație, că este satisfăcută

*) Dember H., Phys. Zs., 32, 554 (1931).

condiția de neutralitate electrică, adică $\Delta n = \Delta p$ şi deci putem scrie,

$$\frac{dn}{dx} = \frac{dp}{dx} = \frac{d\Delta n}{dx}. \tag{9.9.98}$$

În aceste condiții din relația (9.9.95) rezultă,

$$E = -\frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\Delta\sigma}{dx}, \tag{9.9.99}$$

unde,

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad \text{şi} \quad \Delta\sigma = e(\mu_n + \mu_p)\Delta n, \tag{9.9.100}$$

iar fototensiunea Dember va fi,

$$V_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} E dx = \frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \ln \frac{\sigma(x_1)}{\sigma(x_2)}. \tag{9.9.101}$$

Din această relație se poate observa că fototensiunea Dember este cu atât mai mare cu cât mobilitățile electronilor se deosebesc mai mult de mobilitățile golurilor. În cazul când mobilitățile sunt egale, adică $\mu_n = \mu_p$, fototensiunea Dember este egală cu zero.

În condiții de iluminare, aşa cum rezultă din (9.9.1), (9.9.4) şi (9.9.7), pentru dependența conductivității de coordonata x se poate scrie relația,

$$\sigma(x) = \sigma_0 + \sigma_L \cdot e^{-\alpha x}, \tag{9.9.102}$$

unde,

$$\sigma_0 = e(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad \text{şi} \quad \sigma_L = e\alpha\eta(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p)(1-R) \cdot \frac{\Phi_0}{h\nu}. \tag{9.9.103}$$

Dacă suprafața iluminată a probei se află în $x_1 = 0$ iar suprafața opusă în $x_2 \to \infty$, atunci utilizând (9.9.102), putem scrie,

$$\sigma(x_1) = \sigma_0 + \sigma_L \quad \text{şi} \quad \sigma(x_2) = \sigma_0. \tag{9.9.104}$$

Introducând aceste relații în (9.9.101) rezultă,

$$V_{1,2} = \frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \ln\left(1 + \frac{\sigma_L}{\sigma_0}\right). \tag{9.9.105}$$

În condiții de iluminare slabă, când este satisfăcută condiția $(\sigma_L / \sigma_0) << 1$, din (9.9.105) şi (9.9.103) rezultă,

$$V_{1,2} = \frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \cdot \frac{\alpha\eta(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)(1-R)}{n_o\mu_n + p_o\mu_p} \cdot \frac{\Phi_o}{h\nu}. \qquad (9.9.106)$$

Dacă $\tau_n = \tau_p = \tau$ şi $n_0 = p_o = n_i$, atunci relaţia (9.9.106) se poate scrie sub forma,

$$V_{1,2} = \frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{\alpha\eta\tau(\mu_n - \mu_p)(1-R)}{n_i(\mu_n + \mu_p)} \cdot \frac{\Phi_o}{h\nu}. \qquad (9.9.107)$$

Aşa cum rezultă din această relaţie, la iluminări slabe, fototensiunea Dember este proporţională cu coeficientul de absorbţie α, randamentul cuantic η, timpul de viaţă al purtătorilor de sarcină de neechilibru τ, diferenţa mobilităţilor $(\mu_n - \mu_p)$, diferenţa $(1-R)$ şi este invers proporţional cu concentraţia intrinsecă a purtătorilor de sarcină n_i. Fototensiunea Dember este, de regulă foarte mică, de ordinul a câţiva mV şi cum este independentă de alte fenomene de suprafaţă ea reprezintă o componentă suplimentară care se adaugă sau se scade din fototensiunea de barieră.

În încheiere să ne oprim asupra un ei contradicţii aparente. Apariţia fototensiunii Dember este legată direct de formarea sarcinilor spaţiale, adică e abaterea de la neutralitatea electrică. Pe de altă parte, în deducerea relaţiei (9.9.99) s-a utilizat ipoteza că $\Delta n = \Delta p$, ceea ce înseamnă conservarea neutralităţii. În realitate această contradicţie este aparentă deoarece egalitatea lui Δn cu Δp nu este utilizată în ecuaţia lui Poisson (unde $\Delta n = \Delta p$ înseamnă egalitatea cu zero a sarcinii spaţiale). În cazul nostru câmpul electric Dember se calculează din ecuaţiile de transport ale curentului, unde putem considera că Δn diferă puţin de Δp, adică $\Delta n \approx \Delta p$.

D. EFECTUL FOTOELECTROMAGNETIC.

Efectul fotoelectromagnetic (denumit şi efect fotomagnetic sau efect magnetovaoltaic) constă în apariţia unui câmp electric într-un semiconductor iluminat, care se află într-un câmp magnetic. Tensiunea fotomagnetică se observă pe o direcţie perpendiculară pe fasciculul de lumină şi câmpul magnetic. Să presupunem că lumina cade pe suprafaţa probei semiconductoare care se află în planul $x = 0$ (Fig.9.58). În apropierea suprafeţei iluminate se formează un exces de electroni şi goluri în comparaţie cu concentraţiile de echilibru ale purtătorilor de sarcină. Din aceste motive purtătorii de sarcină (atât electronii cât şi golurile) vor difuza pe direcţia x, spre interiorul probei. Dacă acum se aplică un câmp magnetic, perpendicular pe planul XY, aşa cum se arată în figura 9.58, atunci asupra electronilor şi golurilor va acţiona forţa Lorentz, care va separa fuxul de electroni de fluxul de goluri (în Fig.9.58, fluxul de goluri va fi deflectat spre dreapta, iar cel de electroni spre stânga). Prin urmare, pe direcţia axei Y, perpendiculară pe direcţia fluxului luminos şi inducţia magnetică B, apar componentele curenţilor de magnetodifuzie $j_{ny} = j_{px} tg\theta_n$ şi $j_{py} = j_{px} tg\theta_p$, iar curentul total de magnetodifuzie va fi $j_y = j_{py} + j_{ny}$, iar densitatea lui scade de la suprafaţa iluminată spre interiorul probei datorită recombinării purtătorilor de sarcină. Când capetele probei sunt scurcircuitate, atunci în circuitul extern apare ***curentul de scurtcircuit al efectului FEM*** . Dacă circuitul extern este întrerupt, atunci la capetele probei se acumulează sarcini electrice, ceea ce duce

la apariția unui câmp electric, perpendicular pe fluxul luminos şi inducția magnetică (în figura 9.58, pe direcția axei Y). Diferența de potențial, observată între capetele probei la circuit exterior deschis se numeşte ***tensiune de circuit deschis a efectului FEM*** sau ***f.e.m. fotomagnetică*.**

Explicarea teoretică a efectului FEM constă în calculul curentului de scurtcircuit şi a tensiunii de circuit deschis în funcție de nivelul iluminării, inducția magnetică şi parametrii de material (lungimea de difuziune, mobilitatea purtătorilor de sarcină, viteza de recombinare la suprafață, etc.). În continuare ne vom limita la o analiză relativ simplă a fenomenului, plecând de la ecuațiile fenomenologice de transport pentru electroni şi goluri în prezența câmpului magnetic. Mai mult, vom presupune că timpul de relaxare nu depinde de energia purtătorilor de sarcină iar suprafețele izoenergetice sunt sferice. Cu toate că aceste ipoteze nu corespund situației reale din semiconductori

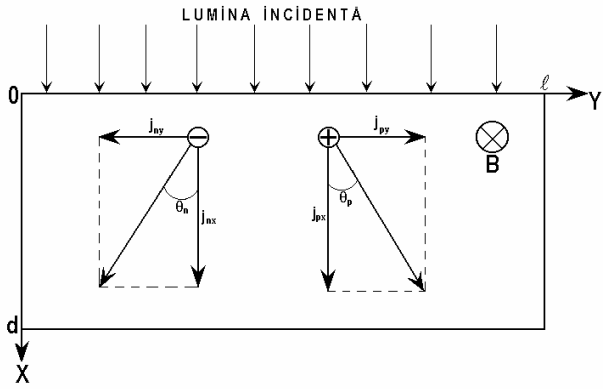


Fig.9.58.Acțiunea câmpului magnetic asupra curenților de difuziune a electronilor şi golurilor, care duce la formarea componentelor de magnetodifuzie a curenților pe direcția axei Y.

ele sunt utilizate în teoria efectului FEM deoarece permit o simplificare esențială a formulelor fără a conduce la erori mari. De asemenea, vom considera că există o distribuție neomogenă a purtătorilor de sarcină pe direcția axei X ca rezultat al iluminării, $n = n_o + \Delta n$ şi $p = p_o + \Delta p$ şi că pentru un nivel de excitare nu prea înalt este satisfăcută condiția de cvasineutralitate $\Delta n = \Delta p$, care înlocuieşte ecuația lui Poisson. O altă simplificare a problemei constă în presupunerea că proba este infinit de lungă pe direcția axei Y şi că efectele locale nu joacă un rol vizibil. În aceste condiții porțiunile dispuse la diferite distanțe de mijlocul probei în direcția axei Y se află în condiții identice şi mărimile $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$, Δn, $\vec{j}_n = (j_{nx}, j_{ny}, 0)$ şi $\vec{j}_p = (j_{px}, j_{py}, 0)$ nu depind de y. În particular $\frac{\partial E_x}{\partial y} = 0$, şi din ecuația lui Maxwell $\Delta \times \vec{E} = 0$ rezultă că $\frac{\partial E_y}{\partial x} = 0$, adică câmpul electric îndreptat de-a lungul probei (pe direcția Y) este constant în raport cu adâncimea x.

Mai departe vom analiza numai cazul câmpurilor magnetice slabe, când $\mu_n B << 1$ şi

$\mu_p B << 1$. În aceste condiții, curenții de magnetodifuzie (Fig.9.58) se pot scrie sub forma,

$$j_{ny}(B) = j_{nx} tg\theta_n = -\gamma_H \mu_n B j_{nx} \quad \text{şi} \quad j_{py}(B) = j_{px} tg\theta_p = \gamma_H \mu_p B j_{px}, \qquad (9.9.108)$$

iar curenții de electroni şi goluri pe direcția axei Y vor fi,

$$\begin{aligned} j_{ny} &= en\mu_n E_y + j_{ny}(B) = en\mu_n E_y - \gamma_H \mu_n B j_{nx}; \\ j_{py} &= ep\mu_p E_y + j_{py}(B) = ep\mu_p E_y + \gamma_H \mu_p B j_{px}. \end{aligned} \qquad (9.9.109)$$

Factorul γ_H este de ordinul unității şi reprezintă factorul Hall. Aşa cum se poate observa din relațiile (9.9.108) şi (9.9.109), curenții căutați în direcția axei Y sunt determinați tocmai de curenții de difuziune pe direcția axei X. Prin urmare noi va trebui, în continuare, să determinăm tocmai aceşti curenți. Ținând cont de faptul că pe direcția axei Y proba se află în condiții de circuit deschis, rezultă că $j_{nx} = -j_{px}$, iar curentul de goluri se poate scrie sub forma,

$$j_{px} = ep\mu_p E_x - eD_p \frac{d\Delta p}{dx}. \qquad (9.9.110)$$

În condiții de cvasineutralitate $(\Delta p \approx \Delta n)$, la fel ca în cazul relației (9.9.95), pentru câmpul electric pe direcția axei Y se obține relația,

$$E_x = -\frac{k_0 T}{e} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{n\mu_n + p\mu_p} \cdot \frac{d\Delta p}{dx}. \qquad (9.9.111)$$

introducând (9.9.111) în (9.9.110), rezultă,

$$j_{px} = -eD_a \frac{d\Delta p}{dx}, \qquad (9.9.112)$$

unde,

$$D_a = \frac{n+p}{\frac{n}{D_p} + \frac{p}{D_n}}, \qquad (9.9.113)$$

este coeficientul difuziei ambipolare. În ipoteza că $\tau_n = \tau_p = \tau$, ecuația de continuitate în regim staționar (9.5.79) se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{e} \cdot \frac{\partial j_{px}}{\partial x} = \alpha \eta N_0 (1-R) e^{-\alpha x} - \frac{\Delta p}{\tau}, \qquad (9.9.114)$$

şi, introducând (9.9.12) în (9.9.114), rezultă,

$$\frac{d^2\Delta p}{dx^2}-\frac{\Delta p}{L_a^2}+\frac{\alpha\eta N_0(1-R)}{D_a}\cdot e^{-\alpha x}=0\,, \tag{9.9.115}$$

unde $L_a=\sqrt{D_a\tau}$ este lungimea de difuziune ambipolară. Soluția acestei ecuații are forma generală,

$$\Delta p=A\exp\left(-\frac{x}{L_a}\right)+B\exp\left(\frac{x}{L_a}\right)+C\exp(-\alpha x)\,, \tag{9.9.116}$$

unde,

$$C=-\frac{\alpha\eta N_0(1-R)}{D_a(\alpha^2-1/L_a^2)}\,, \tag{9.9.117}$$

iar constantele de integrare A şi B se determină din condițiile de suprafață, conform cărora curenții la suprafața iluminată şi ce opusă sunt determinați de fluxurile de recombinare la suprafață, adică,

$$D_a\left(\frac{d\Delta p}{dx}\right)_{x=0}=s_0p(0)\quad\text{şi}\quad -D_a\left(\frac{d\Delta p}{dx}\right)_{x=d}=s_dp(d)\,, \tag{9.9.118}$$

unde s_0 este viteza de recombinare la suprafața iluminată, iar s_d este viteza de recombinare pe suprafața opusă. După efectuarea calculelor, din (9.9.16) şi (9.9.18) rezultă,

$$A=-C\cdot\frac{(s_0+\alpha D_a)(s_d+D_a/L_a)\exp(d/L_a)-(s_0-D_a/L_a)(s_d-\alpha D_a)\exp(-\alpha d)}{(s_0+D_a/L_a)(s_d+D_a/L_a)\exp(d/L_a)-(s_0-D_a/L_a)(s_d-D_a/L_a)\exp(-d/L_a)};$$
$$B=-C\cdot\frac{(s_0+\alpha D_a)(s_d-D_a/L_a)\exp(-d/L_a)-(s_0+D_a/L_a)(s_d-\alpha D_a)\exp(-\alpha d)}{(s_0+D_a/L_a)(s_d+D_a/L_a)\exp(d/L_a)-(s_0-D_a/L_a)(s_d-D_a/L_a)\exp(-d/L_a)}. \tag{9.9.119}$$

Utilizând relațiile (9.9.116), (9.9.117) şi (9.9.19) se pot calcula mărimile Δp şi $d\Delta p/dx$. Deoarece expresia generală pentru concentrația purtătorilor de sarcină de neechilibru este destul de complicată vom scrie Δp şi formulele corespunzătoare pentru curentul fotomagnetic sau tensiunea fotomagnetică numai pentru cazul absorbției puternice a luminii ($\alpha d>>1$, $\alpha L_a>>1$ şi $\alpha D_a<<s_0$) şi la nivele slabe de injecție ($\Delta n=\Delta p<<n_0,p_0$). În aceste condiții, după ce introducem (9.9.119) şi (9.9.117) în (9.9.16), rezultă,

$$\Delta p(x)=\frac{\eta N_0(1-R)}{s_0}\cdot\frac{\dfrac{D_a}{L_as_d}ch\dfrac{d-x}{L_a}+sh\dfrac{d-x}{L_a}}{\left(1+\dfrac{D_a^2}{L_a^2s_0s_d}\right)sh\dfrac{d}{L_a}+\dfrac{D_a(s_0+s_d)}{L_as_0s_d}ch\dfrac{d}{L_a}}. \tag{9.9.120}$$

Cunoscând distribuția concentrației purtătorilor de sarcină pe direcția axei X din (9.9.109), (9.9.112) şi (9.9.120) se poate calcula curentul fotomagnetic j_{FM} de-a lungul axei Y, raportat la unitatea de lățime

a probei (în caz contrar se înmulţeşte cu lăţimea) în condiţii de scurtcircuit ($E_y = 0$), adică,

$$j_{FM} = \int_0^d (j_{ny} + j_{py})dx = e(\mu_n + \mu_p)\gamma_H B D_a \left[\Delta p(0) - \Delta p(d)\right] =$$

$$= e(\mu_n + \mu_p)\gamma_H B\eta N_0(1-R)L_a \cdot \frac{\frac{D_a}{L_a}\left(ch\frac{d}{L_a} - 1\right) + s_d sh\frac{d}{L_a}}{\left(\frac{D_a}{L_a} + \frac{s_0 s_d L_a}{D_a}\right)sh\frac{d}{L_a} + (s_0 + s_d)ch\frac{d}{L_a}}. \qquad (9.9.121)$$

Dacă grosimea probei este mult mai mare decât lungimea de difuziune ambipolară, adică $d >> L_a$ şi $s_d = 0$, atunci din (9.9.121) rezultă,

$$j_{FM} = \frac{e(\mu_n + \mu_p)\gamma_H B\eta N_0(1-R)D_a}{s_0 + \frac{D_a}{L_a}}. \qquad (9.9.122)$$

În primele lucrări cu privire la efectul FEM, câmpul electric pe direcţia axei Y (de fapt câmpul care determină tensiunea fotomagnetică) era determinat din condiţia $j_{py} + j_{ny} = 0$. Aşa cum s-a arătat mai târziu*), pentru determinarea câmpului E_y trebuie utilizată condiţia ca tot curentul pe direcţia axei Y să fie egal cu zero, adică,

$$\int_0^d (j_{ny} + j_{py})dx = 0, \qquad (9.9.123)$$

unde d este grosimea probei pe direcţia de iluminare (Fig.9.58). Dacă introducem (9.9.109) în (9.9.114) şi ţinem cont de relaţia (9.9.112), atunci pentru câmpul electric fotomagnetic pe direcţia axei Y obţinem relaţia,

$$E_{FM} = E_y = -\frac{e\gamma_H B(\mu_n + \mu_p)D_a\left[\Delta p(0) - \Delta p(d)\right]}{d\sigma_0 + e(\mu_n + \mu_p)\int_0^d \Delta p(x)dx}. \qquad (9.9.124)$$

În această relaţie σ_0 este conductivitatea semiconductorului la întuneric, iar dacă ℓ este lungimea probei pe direcţia axei Y atunci tensiunea fotomagnetică va f dată de relaţia,

*) Roosbroeck W. Van, Bull. Amer. Phys. Soc., **30**, 10 (1955).

$$V_{FM} = \ell \cdot |E_{FM}| = \frac{e\ell\gamma_H B(\mu_n + \mu_p)D_a[\Delta p(0) - \Delta p(d)]}{d\sigma_0 + e(\mu_n + \mu_p)\int_0^d \Delta p(x)dx}. \qquad (9.9.125)$$

Din această formulă remarcăm faptul că tensiunea fotomagnetică este proporțională cu inducția magnetică şi că este determinată de distribuția spațială a concentrației purtătorilor de sarcină injectați optic. Expresia găsită pentru tensiunea fotomagnetică este destul de complicată şi, pentru a fi utilizată la interpretarea rezultatelor experimentale sunt necesare anumite aproximații în funcție de condițiile experimentale concrete.

Mai întâi vom presupune că lumina este puternic absorbită la suprafață, adică,

$$\alpha L_a << 1, \qquad (9.9.126)$$

şi că lungimea de difuziune ambipolară este mult mai mică decât grosimea probei, adică,

$$L_a << d. \qquad (9.9.127)$$

În aceste condiții putem considera că generarea purtătorilor de sarcină are loc în vecinătatea suprafeței $x = 0$ în timp ce suprafața opusă, $x = d$, nu joacă nici-un rol, iar concentrația purtătorilor de sarcină pe direcția axei X, datorită difuziei va fi definită prin relația,

$$\Delta p(x) = \Delta p(0)\exp\left(-\frac{x}{L_a}\right). \qquad (9.9.128)$$

Mai departe să analizăm două situații limită:

- ***Nivel înalt de excitare***, când $\Delta p(x) >> n_o + p_o$. În aceste condiții relația (9.9.125) se poate scrie imediat sub forma,

$$V_{FM} = \ell\gamma_H B D_a \frac{[\Delta p(0) - \Delta p(d)]}{\int_0^d \Delta p(x)dx}. \qquad (9.9.129)$$

Deoarece $d >> L_a$, aşa cum rezultă din (9.9.128), putem scrie,

$$\Delta p(d) = 0 \text{ şi } \int_0^d \Delta p(x)dx = \Delta p(0)L_a,$$

şi introducând aceste valori în (9.9.129), rezultă,

$$V_{FM} = \ell\gamma_H B D_a \cdot \frac{1}{L_a}. \qquad (9.9.130)$$

Din această relație rezultă că din valoarea de saturație a tensiunii fotomagnetice, care se atinge la nivele de excitare destul de înalte, se poate determina lungimea de difuziune ambipolară.

- ***Nivel slab de excitare***, când $\Delta p(x) << n_0 + p_0$. În aceste condiții putem neglija al doilea termen de la numitorul expresiei (9.9.125) şi mărimea $\Delta p(d)$ de la numărător şi

obținem,

$$V_{FM} = \gamma_H B D_a \cdot \frac{\ell}{d} \cdot \frac{e(\mu_n + \mu_p)\Delta p(0)}{\sigma_0}. \qquad (9.9.131)$$

Cum $d >> L_a$ şi $\alpha L_a >> 1$, din (9.9.116) rezultă,

$$\Delta p(0) = \frac{\eta L_a N_0 (1-R)}{D_a}, \qquad (9.9.132)$$

şi introducând această valoare în (9.9.131), rezultă expresia,

$$V_{FM} = \gamma_H B \cdot \frac{\ell}{d} \cdot \frac{e(\mu_n + \mu_p)\eta N_0 (1-R)}{\sigma_0} \cdot L_a, \qquad (9.9.133)$$

de unde se observă că se poate determina experimental lungimea de difuzie ambipolară.

CAPITOLUL X

PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE CORPULUI SOLID.

10.1. CONSIDERAȚII GENERALE.

Acest capitol este consacrat prezentării proprietăților magnetice ale diferitelor substanțe care ne înconjoară. La prima vedere s-ar părea că în acest domeniu totul este deja bine cunoscut şi că dispunem de un tablou clar al tuturor fenomenelor fizice care stau la baza proprietăților magnetice. Într-adevăr, magnetismul nu este un domeniu nou al cunoaşterii. Încă din cele mai vechi timpuri au ajuns la noi legende sau fragmente poetice din operele vechilor filozofi ai naturii, în care sunt ilustrate proprietățile magnetice remarcabile şi enigmatice ale anumitor substanțe. Caracterul misterios al atracției magnetice, al acestei "acțiuni la distanță" şi neînțelegerea de către cei din vechime a naturii ei fizice, au sugerat involuntar oamenilor gândul că ar exista o legătură între magnetism şi manifestările anumitor forțe de natură spirituală. Nu întâmplător termenul de "magnetism" a început să fie folosit ca sinonim pentru "fenomene oculte". Cu toate că magnetismul constituie un fenomen material şi cu totul obiectiv, interesul oamenilor de a-l cunoaşte nu a scăzut din această cauză, şi din contra este în continuă creştere. În ciuda faptului că existența magnetismului este cunoscută de multă vreme, că din studiul fenomenelor magnetice s-a adunat un bogat material experimental şi că, pe baza mecanicii cuantice a electronului, s-a pus la punct un fundament solid al magnetismului, acesta continuă şi astăzi să fie un domeniu al fizicii care se dezvoltă intens şi în care, practic în fiecare zi, apar noi fenomene interesante şi se conturează noi domenii de cercetare.

De exemplu, succesele fizicii atomice şi apoi cele ale fizicii nucleare, care au descifrat în detaliu mecanismul fizic microscopic al mişcărilor interatomice, au permis în acelaşi timp să se clarifice micromecanismul proprietăților magnetice ale substanțelor, iar acesta cunoscut, a dus la noi descoperiri în domeniul magnetismului.Remarcăm faptul că noua etapă de dezvoltare a nonofizicii, care este pe cale să se contureze în momentul de față, a reuşit să declanşeze un nou impuls şi în fizica fenomenelor magnetice. Ştiința modernă a pătruns destul de adânc cunoaşterea fenomenelor magnetice şi a descifrat legitățile cuantice fundamentale ale acestora. În momentul de față, aplicațiile ştiințifice şi tehnice ale magnetismului sunt atât de vaste şi de variate, încât fac din fizica fenomenelor magnetice una din cele mai importante ramuri ale ştiinței naturii, cu aplicații practice importante în principalele ramuri ale tehnologiilor moderne.

Dacă am încerca să dăm o definiție a magnetismului, ne vom lovi de faptul că acest fenomen este de o generalitate extraordinară. Proprietățile magnetice le putem descoperi în toată lumea înconjurătoare, de la formațiunile materiale cele mai mici, de exemplu particulele elementare, până la întinderile fără margini ale cosmosului, de exemplu oceanele nesfârşite de câmpuri magnetice. Sub forma cea mai generală, magnetismul se poate defini ca o formă deosebită de manifestare a interacțiunilor materiale care iau naştere între particulele electrizate aflate în mişcare. Transmiterea

interacţiunii magnetice prin care se realizează legătura dintre obiectele materiale, separate în spaţiu, este asigurată de un purtător material specific şi anume *câmpul magnetic*. El constituie caracteristica cea mai importantă a formei electromagnetice de existenţă a materiei. Atât câmpul magnetic cât şi cel electric reprezintă două laturi inseparabile ale entităţii care se numeşte *câmp electromagnetic*. Putem vorbi de existenţa relativ independentă a câmpului electric sau magnetic numai în cazul particular al câmpurilor statice. Între câmpul magnetic şi cel electric nu există o simetrie perfectă. Sursele câmpului electric sunt sarcinile electrice cu care sunt înzestrate particulele elementare (electronii, protonii, mezonii şi altele asemănătoare). Deocamdată, în natură nu au fost observate sarcini magnetice similare, deşi au fost formulate şi dezvoltate teoretic ipoteze despre existenţa lor. Sursa câmpului magnetic, aşa cum s-a arătat mai sus, este sarcina electrică în mişcare, adică curentul electric. La nivel atomic, pentru electroni şi pentru nucleoni, există două tipuri de curenţi microscopici: (1) curenţii orbitali, cauzaţi de mişcarea de transport a centrelor de greutate ale acestor particule şi (2) curenţii de spin, cauzaţi de gradele de libertate interne ale mişcării particulelor. În nucleele atomice şi în învelişurile electronice ale atomilor avem de-a face cu un anumit efect magnetic rezultant, orbital şi de spin.

Caracteristica cantitativă a magnetismului unei particule o constituie aşa-numitul ***moment magnetic*** $\vec{M}$. Pentru un contur elementar închis, prin care circulă un curent de intensitate $\vec{i}$, mărimea vectorului momentului magnetic, $|\vec{M}|$, este egală cu produsul dintre intensitatea curentului şi suprafaţa S a conturului, adică $|\vec{M}| = iS$. Direcţia vectorului $\vec{M}$ este determinată de regula tirbuşonului (sau a şurubului drept). Deoarece toate elementele de microstructură ale substanţelor (electronii, protonii şi neutronii) sunt purtători elementari de momente magnetice, rezultă că şi toate combinaţiile lor (nucleele atomice şi învelişurile electronice), precum şi toate combinaţiile acestora, adică atomii, moleculele şi corpurile macroscopice, pot fi, în principiu, surse de magnetism. De aici decurge şi afirmaţia cu privire la caracterul universal al magnetismului substanţelor şi anume că *toate materialele* sunt magnetice. Câmpul magnetic extern exercită o anumită influenţă asupra acestor curenţi atomici şi de spin şi deci şi asupra momentelor orbitale şi de spin. În acest sens sunt cunoscute două efecte de bază ale câmpului magnetic extern. Menţionăm în primul rând ***efectul diamagnetic***, care este o consecinţă a legii lui Faraday. Conform regulii lui Lenz, câmpul magnetic creează întotdeauna un curent de inducţie care este astfel orientat încât câmpul magnetic al acestuia este îndreptat în direcţia contrară celei a câmpului iniţial. Astfel, momentul diamagnetic creat de câmpul extern este totdeauna negativ în raport cu acest câmp. În al doilea rând, dacă în atom există un moment magnetic rezultant (de spin, orbital sau de ambele tipuri) diferit de zero, câmpul extern va tinde să orienteze acest moment magnetic atomic propriu în lungul direcţiei sale. Cu alte cuvinte, apare un moment magnetic pozitiv, paralel cu câmpul, care se numeşte ***moment paramagnetic***.

Având în vedere caracterul universal al efectului diamagnetic, rezultă că toate substanţele posedă diamagnetism. În realitate, diamagnetismul nu poate fi observat nici pe departe la toate substanţele. Acest lucru se explică prin aceea că, în multe situaţii, efectul diamagnetic este acoperit de efectul paramagnetic, care este mult mai puternic. Astfel, ceea ce observăm efectiv la anumite substanţe paramagnetice, reprezintă întotdeauna o diferenţă între un paramagnetism predominant şi un diamagnetism care este mai slab. Proprietăţile magnetice ale substanţelor pot fi influenţate substanţial de interacţiunea internă dintre momentele magnetice atomice. În anumite cazuri se poate realiza o astfel de situaţie, încât, din punctul de vedere al acestei interacţiuni, este mai avantajos ca, sub aspect energetic, în substanţă să existe o anumită ordonare magnetică (care nu depinde de câmpul magnetic exterior). Acest caz se realizează la substanţele numite ***materiale feromagnetice*** (dacă momentele magnetice atomice sunt dispuse paralel unele cu altele), sau la cele numite

substanțe antiferomagnetice (dacă momentele magnetice ale atomilor sunt dispuse antiparalel, de exemplu sunt ordonate în "tablă de şah"). Mişcarea termică haotică a atomilor tinde întotdeauna să distrugă dispunerea ordonată a momentelor magnetice atomice. De exemplu, în cazul efectului paramagnetic, câmpul magnetic va exercita o acțiune de ordonare cu atât mai intensă, cu cât energia momentului magnetic în câmpul extern (egală cu produsul scalar dintre momentul magnetic atomic $\vec{M}$ şi intensitatea câmpului magnetic $\vec{H}$, adică cu $\vec{M}\cdot\vec{H}$), este mai mare (în valoare absolută) în comparație cu energia termică medie k_0T (unde k_0 este constanta lui Boltzmann iar T este temperatura absolută).Pătrunderea tot mai adâncă în detaliile cele mai fine ale construcției atomice a substanțelor ne permite, în acelaşi timp, să obținem noi informații şi despre detaliile proprietăților magnetice ale acestora. În acelaşi timp, proprietățile magnetice ale unei substanțe oarecare sunt legate de proprietățile nemagnetice ale acesteia (de exemplu, de proprietățile electrice, optice, mecanice şi altele). Această legătură reciprocă dintre fenomene ne permite foarte adesea să folosim studierea proprietăților magnetice ca o sursă foarte utilă de informații cu privire la structura internă atât a microparticulelor, cât şi a corpurilor de dimensiuni macroscopice.

10.2. PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE ATOMILOR.

A. SPINUL ŞI MOMENTUL MAGNETIC DE SPIN AL ELECTRONULUI.

Aşa cum se ştie, fizica modernă a stabilit în mod ferm că particula elementară a materiei numită electron, care este o componentă de bază a atomului (a învelişului acestuia), poate fi sursă de magnetism în două moduri: ea generează un magnetism de spin şi un magnetism orbital. Primul este legat de momentul mecanic propriu al electronului – de spinul acestuia; cel de al doilea de mişcarea de transport, sau orbitală, a electronului în atom, în moleculă, în cristal şi aşa mai departe. Conceptul de spin a fost introdus în legătură cu momentul magnetic intrinsec al electronului. Cea mai convingătoare experiență privind acest concept o constituie experiența Stern-Gerlach*) . Un fascicul de atomi de argint ce se află în starea fundamentală (l=0), trecând printr-un câmp magnetic, se separă într-un număr de două fascicule, deplasările corespunzătoare ale acestora, vizualizate pe un ecran, fiind egale şi de semn opus. Rezultatele acestei experiențe pot fi explicate postulând faptul că electronul posedă un moment magnetic propriu, ce se aliniază paralel şi respectiv antiparalel la câmpul magnetic exterior. Cum momentul magnetic este cauzat de mişcarea sarcinilor, rezultă că electronul poate fi imaginat clasic ca o mică sferă încărcată electric ce se roteşte în jurul propriei axe. Mărimea momentului magnetic de spin poate fi calculată din deviația spotului, determinată experimental. Explicarea teoretică a momentului mecanic propriu al electronului a fost făcută prin ipoteza spinului electronic a lui Uhlenbeck şi Goldsmit*) care afirmă că fiecare electron are un moment cinetic propriu (spin) cu mărimea $\hbar/2$, iar teoria spinului a fost dezvoltată mai târziu de Pauli**).

Aşa cum se ştie din mecanica cuantică, spinul electronului în valoare absolută este dat de,

*) D. Stern, W. Gerlach, Ann. Physik, **74**, 673, (1924); Z. Physik, **41**, 563 (1927).

*) G. H. Uhlenbeck, S.A. Goldsmit, Physica, **5**, 266 (1925).

) W. Pauli, Z. Physik, **43, 601, (1927).

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} \cdot \hbar = \sqrt{3} \cdot \frac{\hbar}{2}, \qquad (10.2.1)$$

unde $\hbar$ este constanta lui Plank, iar $s = 1/2$ este ***numărul cuantic de spin***. Direcția vectorului $\vec{s}$ este determinată numai până la una dintre componentele acestuia (cea din lungul axei de cuantificare z, care coincide cu direcția câmpului magnetic aplicat $\vec{H}$). Există numai două direcții posibile ale spinului pe axa z, egale între ele ca mărime şi opuse ca semn,

$$s_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}, \qquad (10.2.2)$$

unde $m_s = \pm 1/2$ este numărul cuantic magnetic de spin. Spinul electronului are un moment magnetic, $\vec{\mu}_s$, iar cele două proiecții posibile, conform relației (10.2.2), au valorile,

$$\mu_s = \pm \frac{e}{m_0} \cdot \frac{\hbar}{2} = \mp \frac{|e|}{m_0} \cdot s_z, \qquad (10.2.3)$$

unde $|e|$ este valoarea absolută a sarcinii electronului, iar m_0 este masa de repaus a electronului. Din (10.2.3) rezultă că, în ceea ce priveşte direcția, momentul magnetic al electronului este antiparalel cu spinul acestuia (din cauza semnului negativ al sarcinii electronului), iar ca mărime absolută, proiecțiile sale (10.2.3), pe direcția câmpului magnetic $\vec{H}$, sunt egale cu „atomul" (sau cuanta elementară), de magnetism electronic – magnetonul Bohr-Procopiu,

$$\mu_{BP} = |\mu_s| = \frac{|e|\hbar}{2m_0} = 9{,}2740154 \cdot 10^{-24}\ J/T. \qquad (10.1.4)$$

Din relațiile (10.2.1-10.2.3), pentru mărimea absolută a momentului magnetic de spin rezultă,

$$|\vec{\mu}_s| = \frac{|e|}{m_0} \cdot |\vec{s}| = \frac{|e|}{m_0} \cdot \sqrt{3}\frac{\hbar}{2} = \sqrt{3} \cdot \mu_{BP}. \qquad (10.2.5)$$

Din compararea formulelor (10.2.1-10.2.5) rezultă că raportul dintre momentul magnetic de spin al electronului şi spinul acestuia (raportul magnetomecanic) are valoarea,

$$g_s' = \frac{|\mu_s|}{|\vec{s}|} = \frac{|e|}{m_0}. \qquad (10.2.6)$$

iar în unități $|e|/2m_o$ raportul magnetomecanic va fi,

$$g_s = 2. \qquad (10.2.7)$$

Mărimea inversă a raportului magnetomecanic se numeşte ***raport giromagnetic*** şi are forma,

$$\gamma_s = \frac{|\vec{s}|}{|\vec{\mu}_s|} = \frac{m_0}{|e|}.$$

Pe de altă parte, din aplicarea legilor clasice la cazul unui electron care se roteşte pe o orbită rezultă că raportul (10.2.7) trebuie să fie de două ori mai mic. Această aşa-numită anomalie giromagnetică a spinului a fost explicată în cadrul mecanicii cuantice relativiste a lui Dirac şi a fost observată efectiv în experienţele în care s-a măsurat raportul giromagnetic în substanţele feromagnetice. Dacă utilizăm relaţia (10.2.7), atunci formula (10.2.3) se poate scrie sub forma,

$$\mu_s^z = g_s m_s \mu_{BP}. \qquad (10.2.8)$$

B. MAGNETISMUL ORBITAL AL ATOMULUI CU UN SINGUR ELECTRON.

Aşa cum se ştie din mecanica cuantică, stările staţionare ale atomului cu un singur electron sunt determinate de patru numere cuantice: n – numărul cuantic principal ($n = 1, 2, 3, ...$), l – numărul cuantic orbital ($l = 0,1, 2,...(n-1)$), m – numărul cuantic magnetic orbital ($m = l,(l-1),...,0, ...,-(l-1),-l$) şi m_s - numărul cuantic magnetic de spin ($m_s = \pm 1/2$). În primă aproximaţie, cea nerelativistă, numărul cuantic principal determină energiile stărilor staţionare ale atomului, iar numărul cuantic orbital l determină modulul valorilor posibile ale momentului cinetic orbital, adică,

$$|\vec{p}_l| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar. \qquad (10.2.9)$$

Proiecţiile momentului mecanic orbital pe axa de cuantificare Z (de exemplu, pe direcţia unui câmp magnetic uniform, extern, $\vec{H}$) sunt determinate de numerele cuantice m, adică,

$$p_l^z = m\hbar. \qquad (10.2.10)$$

Numerele cuantice m sunt şi ele numere întregi şi pentru un l dat, au $2l+1$ valori posibile: $m = l,(l-1),...,0, ...,-(l-1),-l$. În figura 10.1 este prezentată o ilustrare grafică, după modelul vectorial, a cuantificării spaţiale a momentului orbital, în cazul stărilor f, când $l = 3$. Momentului mecanic orbital $\vec{p}_l$ îi corespunde un moment magnetic orbital cu mărimea absolută,

$$|\vec{\mu}_l| = \frac{|e|}{2m_0}\sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_{BP} \qquad (10.2.11)$$

Pentru proiecţiile posibile ale momentului magnetic orbital, pe direcţia axei de cuantificare, conform relaţiei (10.2.10) se obţine,

$$\mu_l^z = \frac{|e|}{2m_0} m\hbar = m\mu_{BP}. \qquad (10.2.12)$$

Pentru ***raportul magnetomecanic*** orbital, prin analogie cu (10.2.6), rezultă,

$$g_l' = \frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{p}_l|} = \frac{|e|}{2m_0}, \qquad (10.2.13)$$

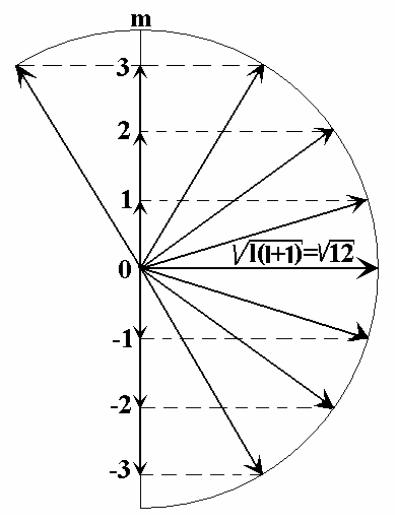


Fig.10.1. Cuantificarea spațială (şi precesia) momentului mecanic orbital (pentru l=3).

sau, în unități $|e|/2m_0$,

$$g_l = 1. \qquad (10.2.14)$$

Folosind (10.2.14), formula (10.2.12) se poate scrie sub forma,

$$\mu_l^z = g_l m\mu_{BP}. \qquad (10.2.15)$$

Modelul vectorial al atomului introduce încă un număr cuantic suplimentar j, care determină momentul mecanic total al electronului în atom, ca fiind egal cu suma vectorială a celor două momente mecanice ale acestuia – cel orbital şi cel de spin,

$$\vec{p}_j = \vec{p}_s + \vec{p}_l,$$

şi care are valoarea absolută,

$$|\vec{p}_j| = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar , \qquad (10.2.16)$$

unde,

$$j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2} . \qquad (10.2.17)$$

C. MOMENTUL MAGNETIC ORBITAL AL ÎNVELIŞULUI ATOMULUI CU MAI MULȚI ELECTRONI.

În aproximația câmpului cu simetrie centrală, pot fi păstrate aceleaşi caracteristici cuantice ale stărilor electronilor individuali ca la atomul hidrogenoid, şi anume $n, l, m,$ şi m_s. În aceste condiții, starea cuantică este determinată de configurația electronică, adică de numărul de electroni cu valori n şi l date. Conform principiului lui Pauli, în fiecare stare echivalentă, cu valori n şi l date, nu se poate afla decât cel mult $2(2l+1)$ electroni. Când se atinge acest număr, apare o pătură electronică închisă (sau completă) $nl^{2(2l+1)}$, de exemplu $1s^2$, $2p^6$, $3d^{10}$ şi aşa mai departe.

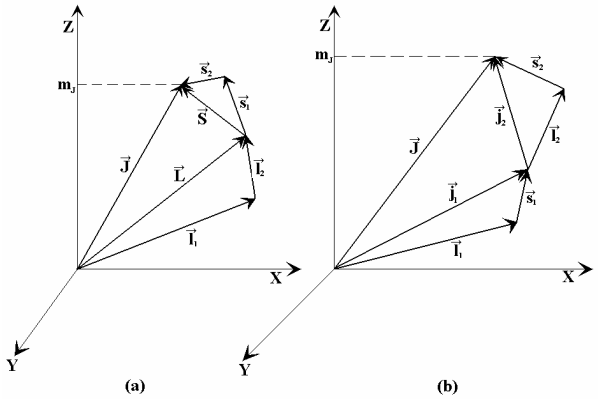


Fig.10.2. Compunerea momentelor mecanice ale învelişului electronic în cazul cuplajelor $\vec{L}\vec{S}$ (a) şi în cazul cuplajelor $\vec{J}\vec{J}$ (b).

Pentru descrierea cuantică completă a învelişurilor cu mai mulți electroni, în afară de configurație trebuie să se dea şi momentele totale, adică momentul orbital $\vec{L}$ şi cel de spin $\vec{S}$. Primul este determinat de numărul cuantic orbital L care, de exemplu, în cazul a doi electroni cu numerele cuantice l_1 şi l_2, are următoarele valori posibile,

$$L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1,\ \ldots\ l_1 - l_2 \qquad (l_1 > l_2) . \qquad (10.2.18)$$

Reguli similare de compunere sunt valabile şi pentru momentul total de spin $\vec{S}$, corespunzător numărului cuantic de spin S. Momentul cinetic total $\vec{j}$ este egal cu suma vectorială a momentelor $\vec{L}$ şi $\vec{S}$, adică,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \tag{10.2.19}$$

Dacă $L \geq S$, numărul cuantic J, corespunzător momentului total $\vec{J}$, ia următoarele valori,

$$J = L + S, L + S - 1, \ldots, \text{ în total } 2S + 1 \text{ valori,} \tag{10.2.20}$$

dacă însă $L < S$, atunci,

$$J = S + L, S + L - 1, \ldots, S - L \text{ în total } 2L + 1 \text{ valori.} \tag{10.2.21}$$

Când $L \geq S$, grupul respectiv de $2S + 1$ nivele se numeşte, de regulă, ***multiplet***. Dacă $L < S$, nu se realizează multiplicarea totală, fiindcă numărul de nivele din multiplet este egal cu $2L + 1$. Mărimea absolută a vectorului $\vec{J}$ este dată de,

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar. \tag{10.2.22}$$

Proiecţiile vectorului $\vec{J}$ pe axa de cuantificare (ca şi proiecţiile vectorilor $\vec{L}$ şi $\vec{S}$) au numai valori în numere întregi, dacă sunt măsurate în unităţi $\hbar$, adică,

$$J_z = m_J \hbar, \tag{10.2.23}$$

unde numerele cuantice rezultante au $2J + 1$ valori posibile,

$$m_J = J, J - 1, \ldots, 0, \ldots, -J. \tag{10.2.24}$$

Prin urmare dacă θ este unghiul dintre vectorii $\vec{J}$ şi $\vec{H}$ atunci,

$$\cos\theta = \frac{m_J}{\sqrt{J(J+1)}}. \tag{10.2.25}$$

În cele de mai sus momentele orbitale ale electronilor individuali şi momentele lor de spin au fost compuse, separat, în momentele rezultante $\vec{L}$ şi $\vec{S}$. Acest procedeu corespunde cuplajului $\vec{L}\vec{S}$, sau cuplajului Russel-Saunders, care se realizează atunci când interacţiunea electrostatică dintre electronii din înveliş este considerabil mai mare decât interacţiunea spin-orbită. Într-o astfel de situaţie, diferenţa dintre energiile stărilor învelişului electronic corespunzătoare unor momente L şi S diferite este considerabil mai mare decât diferenţa dintre energiile învelişului corespunzătoare unor valori L şi S neschimbate, dar cu valori J diferite, adică cu orientări relative diferite ale

acestor vectori $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ de valori date. Aceste nivele, care sunt situate foarte aproape unul de altul în multiplet, formează structura fină a spectrului energetic al învelişului atomului. Diferenţele dintre energiile electrostatice corespunzătoare diferitelor valori L şi S sunt cuprinse, de regulă, în intervalul de la 0,1 la 1,0 eV (ceea ce înseamnă că sunt de câteva ori mai mici decât diferenţele dintre nivelele corespunzătoare unor configuraţii diferite, diferenţe care se ridică, de regulă, la câţiva electroni-volţi). Energia interacţiunii spin-orbită depinde de unghiul dintre vectorii $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ şi este, aproximativ, de forma $\lambda\vec{L}\cdot\vec{S}$ unde λ este constanta cuplajului spin-orbită.

În învelişul atomilor elementelor chimice grele, cuplajul magnetic spin-orbită poate fii foarte puternic şi, de aceea, vectorii $\vec{l}_i$ şi $\vec{s}_i$ ai electronilor individuali se cuplează mai întâi între ei într-un vector moment total al electronului respectiv, adică,

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i , \tag{10.2.26}$$

şi abia după aceea are loc compunerea diferiţilor $\vec{j}_i$ într-un vector moment total al atomului $\vec{J}$. Acest cuplaj se numeşte cuplaj $\vec{j}\vec{j}$.

Datorită anomaliei giromagnetice ($g_s \neq g_l$), momentul magnetic rezultant al învelişului electronic nu va coincide, ca direcţie, cu momentul mecanic rezultant. Vectorul rezultant al momentului magnetic $\vec{\mu}$ face cu vectorul $\vec{J}$ un unghi diferit de 180^o. Pe noi ne interesează numai componenta momentului magnetic total $\vec{\mu}$ în lungul direcţiei momentului rezultant $\vec{J}$. Dacă θ_L este unghiul dintre $\vec{L}$ şi $\vec{J}$ iar θ_S este unghiul dintre $\vec{S}$ şi $\vec{J}$, atunci această componentă este egală cu suma proiecţiilor vectorilor $\vec{\mu}_L$ şi $\vec{\mu}_S$ pe direcţia vectorului $\vec{J}$, adică,

$$\mu_J = \mu_L \cos\theta_L + \mu_S \cos\theta_S . \tag{10.2.27}$$

Aplicând formulele trigonometrice obişnuite în triunghiul format de vectorii $\vec{L}$, $\vec{S}$ şi $\vec{J}$, obţinem,

$$\begin{aligned} \cos\theta_L &= \frac{L(L+1)+J(J+1)-S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)\cdot J(J+1)}} , \\ \cos\theta_S &= \frac{S(S+1)+J(J+1)-L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)\cdot J(J+1)}} . \end{aligned} \tag{10.2.28}$$

Înlocuind în relaţia (10.2.27) expresiile (10.2.28) şi valorile $\mu_L = \mu_{BP}\sqrt{L(L+1)}$ şi $\mu_S = \mu_{BP}\sqrt{S(S+1)}$ obţinem,

$$\mu_J = \mu_{BP}\cdot\left[1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}\right]\cdot\sqrt{J(J+1}= \\ = g_J\cdot\mu_{BP}\cdot\sqrt{J(J+1)} = g_J\cdot\frac{|e|}{2m_0}\cdot|\vec{J}|. \tag{10.2.29}$$

unde,

$$g_J = 1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}, \tag{10.2.30}$$

este aşa numitul factor Landé al învelişului electronic. Dacă $L=0$, atunci $J=S$ şi $g_L=g_S=2$; dacă însă $S=0$, atunci $J=L$ şi $g_J=g_L=1$. Din (10.2.30) se vede că factorul g_J pentru diferitele componente ale multipletului variază ca mărime între anumite limite care corespund, pentru valori L şi S date, valorilor extremale ale numărului cuantic J, şi anume, atunci când $L>S$, ele corespund valorilor $J=L\pm S$, adică,

$$1+\frac{S}{L+S}\geq g_J\geq 1-\frac{S}{L-S+1},$$

iar când $L<S$, corespund valorilor $J=S\pm L$, adică,

$$1+\frac{S}{L+S}\geq g_L\geq 1+\frac{S+1}{S-L+1}.$$

Componentele momentului magnetic total în lungul direcției câmpului magnetic extern pot avea $2J+1$ valori posibile, determinate de numerele cuantice magnetice (10.2.24),

$$\mu_J^z = g_J m_J \mu_{BP}, \tag{10.2.31}$$

ceea ce însemnă că obținem o expresie analoagă cu (10.2.8) sau (10.2.15) numai pentru $g_J=g_s$ sau $g_J=g_l$. Ca moment magnetic efectiv al atomului se dă, de regulă, nu proiecția acestuia pe vectorul $\vec{J}$, ci valoarea pozitivă maximă a proiecției ($|m_J|_{max}=J$) pe câmpul magnetic.

D. REGULILE LUI HUND.

Aranjarea nivelelor energetice cu o aceeaşi configurație dar cu valori L şi S diferite, în ordinea energiilor crescătoare, este determinată de cele două binecunoscute reguli empirice ale multiplicității maxime, stabilite de Hund*).

*) J. Slater, Phys. Rev. **34**,1293 (1929)

Prima regulă: nivelul cu energia cea mai mică este cel cu valoarea cea mai mare (la o configurație dată) a spinului total S şi cu momentul total orbital L cel mai mare (compatibil cu această valoare S).

A doua regulă: dacă L şi S nu sunt nuli, nivelul din multiplet care are energia cea mai mică este cel cu $J=|L-S|$ atunci când în pătura învelişului nl se află mai puțin decât jumătate din numărul maxim posibil de electroni (adică mai puțini decât $(2l+1)$ electroni), şi este cel cu $J=L+S$ atunci când numărul de electroni este mai mare decât $(2l+1)$.

Regulile lui Hund mai pot fi formulate şi în felul următor:

1a). În starea fundamentală, numărul cuantic orbital total $S=\Sigma m_s$ este cel maxim posibil, în limitele permise de principiul lui Pauli;

1b). În starea fundamentală, numărul cuantic orbital total $L=\Sigma m_l$ este cel maxim posibil, în limitele permise de regula 1a);

2). Pentru o pătură complet constituită, numărul cuantic al momentului total J este dat de expresiile,

$J=L-S$ dacă pătura este completată mai puțin decât jumătate;

$J=L+S$ dacă pătura este completată mai mult decât jumătate.

Să vedem, în continuare, care sunt valorile S şi L care intervin la constituirea învelişului electronic, în cazul primelor elemente din tabloul periodic al elementelor. În cazul atomului de He, care are doi electroni în înveliş, în starea fundamentală, momentul total de spin şi momentul total orbital sunt egali cu zero: $S_{He}=L_{He}=0$. Dacă se adaugă încă doi electroni (cu alte cuvinte, dacă se sare în tabel peste elementul Li cu $Z=3$, la elementul Be cu $Z=4$), atunci stării fundamentale îi corespunde din nou un înveliş neutru din punct de vedere magnetic, cu $S_{Be}=L_{Be}=0$. Dacă însă adăugăm din nou doi electroni, adică trecem la atomul de carbon (C, $Z=6$) cu 6 electroni, caracterul umplerii este, de data aceasta altul. În starea fundamentală a atomului de C cu trei perechi de electroni avem $S_C=1$ şi $L_C=1$. În felul acesta, dacă examinăm, de exemplu, primele 18 elemente din tabel care conțin numere pare de electroni (până la elementul kripton cu $Z=36$) constatăm că numai 8 dintre ele sunt neutre din punct de vedere magnetic (adică au $S=L=0$) în starea fundamentală. Dintre acestea, patru sunt gaze inerte (He, Ar, Ne, şi Kr), iar celelalte patru sunt elemente cu pături de valență complete (închise), adică $Be(2s^2)$, $Mg(3s^2)$, $Ca(3p^6 4s^2)$ şi $Zn(3d^{10}4s^2)$. Toți aceşti 8 atomi au stare fundamentală $^1S_0$ (În spectroscopie, pentru termenii spectrali, se obişnuieşte să se folosească următoarele notații. Baza simbolului o constituie numărul cuantic orbital L, adică literele S, P, D, F, G, H, ..., corespunzător valorilor $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, ...$ În stânga sus se scrie un indice egal cu $2S+1$, care arată numărul de stări din multipletul cu un J dat (pentru $S<L$), în dreapta jos se scrie un indice egal cu J, iar indicele din dreapta sus indică paritatea stării ($g-par$, $u-impar$). De exemplu, pentru starea

fundamentală a atomului de fier avem $^5D_4^{u,g}$, care corespunde setului de valori $L=2$, $J=4$, $S=2$). Ca un exemplu, să vedem cum se determină, pe baza regulilor lui Hund, termenii fundamentali ai câtorva atomi. Ionul Fe^{2+} are pătura $3d$ incompletă, cu 6 electroni, şi deci,

$$S_{Fe^{2+}}=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=2,$$
$$L_{Fe^{2+}}=2+1+0-1-2+2=2,$$
$$J_{Fe^{2+}}=2+2=4,$$

şi prin urmare, termenul va fi $^5D_4$. Pentru ionul E_u^{2+} avem 7 electroni în pătura $4f$ incompletă şi deci,

$$S_{Eu^{2+}}=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{7}{2},$$
$$L_{Eu^{2+}}=3+2+1+0-1-2-3=0,$$
$$J_{Eu^{2+}}=\frac{7}{2},$$

iar termenul fundamental va fi $^8S_{7/2}$.

Calitativ, regulile lui Hund decurg din condiția de minim a energiei interacțiunii electrostatice a electronilor din atom, şi anume, a componentei de schimb a acestei interacțiuni. Aici, evident, trebuie să se țină cont de principiul lui Pauli. Regulile lui Hund au o importanță deosebită în determinarea caracteristicilor magnetice ale învelişului electronic al atomilor.

Trebuie subliniat faptul că succesiunea configurațiilor la umplerea păturilor electronice este încălcată începând cu elementul potasiu ($K, Z=19$). La atomul de potasiu şi la atomul de calciu ($Ca, Z=20$), imediat următor, încep să se umple nu stările $3d$ care urmează „în ordine" după stările $3p$ completate la argon ($Ar, Z=18$), ci stările imediat următoare, adică stările $4s$. Abia la scandiu ($Sc, Z=21$) începe umplerea „întârziată" a păturii cu 10 electroni $3d$, umplere care se încheie la atomul de cupru ($Cu, Z=29$). Pe parcursul umplerii păturii $3d$ (grupa fierului) se observă şi alte abateri de la succesiunea normală, de exemplu la atomul de crom ($Cr,\ Z=24$), în locul configurației „corecte" $3d^4 4s^2$, se realizează configurația $3d^5 4s$, iar configurația $3d^8 4s^2$ a atomului de nichel ($Ni,\ Z=28$) este înlocuită, la atomul de cupru, nu de configurația $3d^9 4s^2$, ci de configurația $3d^{10} 4s$. O întârziere în constituirea păturii $4d$ se observă la elementele de la ytriu ($Y, Z=39$) până la paladiu ($Pd,\ Z=46$) (grupa paladiului); în constituirea păturii $4f$ - de la elementul lantan ($La,\ Z=57$)) până la yterbiu ($Yr,\ Z=70$) (grupa pământurilor rare); în constituirea păturii $5d$ - de la lutețiu ($Lu,\ Z=71$) până la platină ($Pt,\ Z=78$) (grupa platinei)

şi, în fine, în constituirea păturilor $6d$ şi $5f$ - de la actiniu ($Ac,\ Z=89$) până la uraniu ($U,\ Z=92$) şi, mai departe, la elementele transuranice (grupa actinidelor). Prin urmare, încălcarea succesiunii normale la umplerea învelişului electronic are loc la constituirea păturilor d şi f ale acestui înveliş. Elementele la care are loc completarea „întârziată" a acestor pături se numesc ***elemente de tranziție***.

Existența unor pături interioare necompletate în învelişul electronic al atomilor cu mulți electroni este determinată de faptul că, în aceste învelişuri, energia electronului depinde substanțial nu numai de numărul cuantic n, ci şi de l. La un n dat, energia creşte cu creşterea lui l. Cu cât câmpul selfconsistent al învelişului atomului cu mulți electroni se deosebeşte mai puternic de câmpul coulombian al atomului de hidrogen, cu atât energia depinde mai drastic de numărul cuantic l. Astfel, se poate întâmpla să fie mai avantajos din punct de vedere energetic ca, la trecerea de la un element Z la elementul $Z+1$, electronului adăugat să i se mărească nu numărul l (mărire care ar fi permisă de valoarea n considerată), ci numărul n, cu micşorarea simultană a numărului l. De exemplu, se poate întâmpla ca stările $(n+1)s$ şi $(n+1)p$ să fie energetic mai avantajoase decât stările nd şi nf. Folosind metoda statistică aproximativă Thomas-Fermi, se poate prevedea cantitativ numărul atomic minim $(Z_l)_{min}$ de la care începe construirea păturii cu un l dat. Un calcul simplu arată că $(Z_p)_{min}=5$, $(Z_d)_{min}=21$, $(Z_f)_{min}=58$ şi aşa mai departe, valori care sunt în concordanță cu rezultatele experimentale.

10.3. CLASIFICAREA SUBSTANȚELOR DUPĂ PROPRIETĂȚILE LOR MAGNETICE.

Din cele arătate mai sus rezultă că toate substanțele posedă proprietăți magnetice, indiferent de starea lor de agregare. Acest fapt poate fi pus în evidență prin introducerea substanței sub formă de bară sau aflată într-o eprubetă (în cazul unui gaz sau a unui lichid) în câmpul magnetic neomogen dintre polii unui electromagnet. Acesta este principiul fizic al metodei Gouy de determinare a susceptivităților magnetice ale substanțelor. Proba se suspendă de talerul A al unei balanțe, iar pentru echilibrarea balanței se utilizează talerul B. La aplicarea câmpului magnetic se constată că unele substanțe sunt atrase între polii N şi S ai electromagnetului, iar alte substanțe sunt respinse. In urma acestui experiment rezultă că :

- Unele substanțe (Bi, Zn, Au, Ag, Ge, Si şi altele) sunt respinse dintre polii electromagnetului spre un câmp magnetic mai slab. Aceste substanțe se numesc ***substanțe diamagnetice***. Pentru echilibrarea balanței se aşează greutăți pe platanul A de care este suspendată proba.
- A doua clasă de substanțe (Ti, Va, Pt, Cr, Mn, Na, K, Al şi altele) sunt atrase de câmpul magnetic dintre cei doi poli spre un câmp magnetic mai intens. Pentru echilibrarea balanței în acest caz se pun greutăți pe platanul B al balanței. Această grupă de substanțe poartă de numirea de ***substanțe paramagnetice***.
- Altă clasă de substanțe (Fe, Co, Gd, Ni şi altele) sunt din nou atrase de câmpul magnetic dintre poli, dar forța de atracție este mult mai mare decât în cazul anterior. Pentru

echilibrarea balanței se pun greutăți pe talerul B. Această grupă de substanțe poartă denumirea de ***substanțe feromagnetice***.

Această clasificare a substanțelor, după comportarea lor atunci când sunt introduse într-un câmp magnetic dintre polii unui electromagnet, a fost făcută de către Faraday în anul 1845. În afara claselor de substanțe magnetice indicate mai sus, există substanțele ***antiferomagnetice***, ***ferimagnetice*** şi altele.

Un corp introdus în câmp magnetic se magnetizează prin inducție. Pentru a caracteriza magnetizarea unei substanțe se introduce ***vectorul intensității de magnetizare*** $\vec{M}$ (sau, pe scurt, ***magnetizarea***) care se defineşte ca fiind suma vectorială a momentelor magnetice $\vec{\mu}_i$ ale atomilor sau moleculelor care compun substanța respectivă, raportată la unitatea de volum,

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V}. \qquad (10.3.1)$$

În sistemul internațional (S.I.) intensitatea de magnetizare $\vec{M}$ se măsoară în A/m, ca şi intensitatea $\vec{H}$ a câmpului magnetic.

Măsurătorile experimentale au arătat că intensitatea de magnetizare $\vec{M}$ a unei substanțe depinde de câmpul magnetic extern aplicat acesteia. Pentru unele substanțe, într-un anumit interval de intensități ale câmpului aplicat şi dacă procesul de magnetizare se desfăşoară foarte lent (este cvasistatic), această dependență este liniară, adică,

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}. \qquad (10.3.2)$$

Factorul de proporționalitate χ_m reprezintă ***susceptivitatea magnetică*** a substanței respective şi se poate observa că este o mărime adimensională. Adesea susceptivitatea se raportează la 1 mol, fiind denumită ***susceptivitate molară*** (χ_{mol}). Unitatea de măsură în S.I. pentru χ_{mol} este m^3/mol. La fel se poate defini susceptibilitatea specifică $\chi_\rho = \chi_m / \rho$ ca fiind raportul dintre χ_m şi densitatea de masă ρ a substanței. Unitatea de măsură în S.I. pentru χ_ρ este m^3/Kg. Evident, susceptivitatea molară a unei substanțe se poate obține înmulțind χ_ρ cu masa molară a substanței respective, adică $\chi_{mol} = m_{mol} \cdot \chi_\rho$, unde m_{mol} este masa molară.

În strânsă legătură cu magnetizarea $\vec{M}$, vom defini ***polarizarea magnetică*** $\vec{B}_i$, cu ajutorul relației,

$$\vec{B}_i = \mu_o \vec{M}, \qquad (10.3.3)$$

unde $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7} H/m$ este permeabilitatea unui mediu omogen şi izotrop, în care un câmp magnetic cu intensitatea de $1A/m$, determină o inducție de $1T$. Polarizarea magnetică $\vec{B}_i = \mu_o \vec{M}$ apare ca o contribuție a magnetizării la inducția magnetică şi deci putem scrie,

$$\vec{B} = \mu_o \vec{H} + \vec{B}_i . \tag{10.3.4}$$

Dacă ținem cont de relațiile (10.3.2) şi (10.3.3), atunci ultima relație devine,

$$\vec{B} = \mu_o (1 + \chi_m)\vec{H} = \mu \vec{H} , \tag{10.3.5}$$

unde,

$$\mu = \mu_o (1 + \chi_m) , \tag{10.3.6}$$

reprezintă ***permeabilitatea absolută*** a substanței respective. În sfârşit, ținând cont de definiția permeabilității relative $\mu_r = \mu / \mu_o$, din relația (10.3.6), se obține,

$$\mu_r = 1 + \chi_m . \tag{10.3.7}$$

În interiorul materialului atât $\vec{B}$ cât şi $\vec{M}$ (sau $\vec{B}_i$) variază în mod rapid în regiuni aflate între atomi sau molecule. Este important de reținut că aceste câmpuri sunt mediate în spațiu şi timp. Media este luată după domenii sau, eventual, după grupuri de mai mulți atomi, astfel încât volumul considerat, la scară macroscopică, să fie mic.

Aşa cum s-a arătat mai sus, comportarea magnetică a unei substanțe sub acțiunea câmpului magnetic exterior este reflectată de susceptivitatea magnetică χ_m. Pentru a simplifica scrierea, în cele ce urmează, vom omite indicele m şi vom folosi pentru susceptivitatea magnetică notația χ. Relația între mărimile $\vec{M}$ şi respectiv, $\vec{H}$ este în general complicată pentru materialele care prezintă fenomene de ordonare magnetică.

Pentru substanțele diamagnetice şi respectiv paramagnetice, atât magnetizarea cât şi polarizarea magnetică variază liniar cu câmpul magnetic. În general, susceptivitatea magnetică χ este definită ca un tensor de componente $(\chi)_{ij}$ şi reflectă proprietățile de simetrie ale cristalelor. Pentru substanțele policristaline susceptivitatea magnetică este o mărime izotropă. În tabelul 10.1 sunt prezentate valorile susceptivității magnetice pentru unele substanțe diamagnetice şi respectiv paramagnetice policristaline. La substanțele care prezintă fenomene de ordonare magnetică, susceptivitatea magnetică depinde de $\vec{H}$ şi ca atare magnetizarea nu mai urmează o relație liniară în $\vec{H}$. Dependența de câmp a magnetizării în acest caz este reflectată *de* ***curbele de magnetizare***. In figura 10.3 este ilustrată calitativ dependența magnetizării în funcție de intensitatea câmpului magnetic pentru substanțele diamagnetice (curba 1), paramagnetice (curba 2) şi feromagnetice (curba 3).

Tabelul 10.1

Metale diamagnetice	χ	Metale paramagnetice	χ
Aergint	$-2{,}4\cdot10^{-5}$	Aluminiu	$2{,}3\cdot10^{-5}$
Bismut	$-16{,}6\cdot10^{-5}$	Magneziu	$1{,}2\cdot10^{-5}$
Cupru	$-0{,}97\cdot10^{-5}$	Titan	$1{,}81\cdot10^{-4}$
Mercur	$-3{,}2\cdot10^{-5}$	-	-

Din cele arătate mai sus rezultă că susceptivitatea magnetică χ caracterizează răspunsul materiei la acțiunea câmpului magnetic. În cazul substanțelor diamagnetice şi paramagnetice χ variază liniar cu câmpul aplicat (în limita unor valori rezonabile ale intensității câmpului magnetic). În cazul substanțelor cu ordonare magnetică nu există o valoare unică pentru susceptivitatea χ.

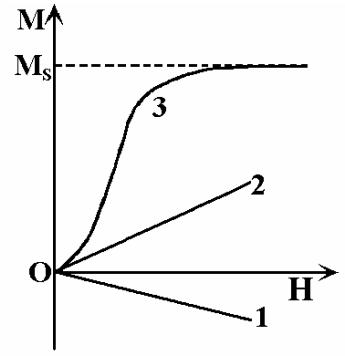


Fig.10.3. Reprezentarea calitativă a dependenței magnetizării M de intensitatea câmpului magnetic H pentru substanțele diamagnetice (curba 1), paramagnetice (curba 2) şi feromagnetice (curba 3).

Comportarea magnetică a acestor substanțe se poate caracteriza prin magnetizarea $\vec{M}$ sau prin polarizarea magnetică $\vec{B}_i$. In continuare ne propunem să prezentăm, pe scurt, principalele forme de magnetism şi reflectarea acestora în dependența de temperatură sau de câmpul magnetic exterior a susceptivității magnetice sau a magnetizării.

Diamagnetismul reprezintă o formă de manifestare a magnetismului în care magnetizarea este opusă câmpului magnetic exterior. Justificarea acestei comportări constă în aplicarea fenomenului inducției magnetice la scară atomică. Curenții produşi de mişcarea orbitală a electronilor atomului, sub acțiunea câmpului magnetic exterior, se manifestă conform legii lui Lenz, astfel încât să micşoreze fluxul magnetic extern. Altfel spus, aceşti electroni capătă o mişcare de precesie, astfel încât vitezei unghiulare a mişcării orbitale i se adaugă viteza unghiulară cauzată de mişcarea de

precesie, căreia îi va corespunde un moment magnetic suplimentar negativ. Ordinul de mărime a susceptibilității diamagnetice este $\chi \cong -(10^{-5} \div 10^{-6})$.

Paramagnetismul se caracterizează printr-o susceptivitate pozitivă şi independentă de câmpul magnetic, având ordinul de mărime $\chi \cong (10^{-3} \div 10^{-5})$. Studiile experimentale au evidențiat că pot fi întâlnite cazuri când susceptivitatea depinde de temperatură şi respectiv, când aceasta este independentă de temperatură. În primul caz magnetizarea substanțelor este cauzată de momentele magnetice ale atomilor sau ionilor care interacționează slab. Energia de agitație termică duce la o distribuție aleatoare a orientărilor acestor momente. Sub acțiunea unui câmp magnetic exterior, momentele tind să se alinieze şi deci va apare o magnetizare indusă, relativ slabă. Odată cu creşterea temperaturii, energia termică creşte şi va fi din ce în ce mai dificilă orientarea momentelor magnetice. În acest caz se observă o dependență liniară a inversului susceptivității de temperatură (Fig.10.4a). Pot apărea şi forme de manifestare ale magnetismului în care susceptivitatea magnetică nu depinde de temperatură, de exemplu, în cazul paramagnetismului determinat de electronii liberi sau la paramagnetismul de tip Van Vleck.

Feromagnetismul se caracterizează prin faptul că momentele atomice sunt aranjate paralel (Fig.10.4b) ca urmare a unei puternice interacțiuni de schimb. Din aceste motive, în aceste substanțe, poate apărea o magnetizare chiar în absența unui câmp magnetic extern. Faptul că un corp feromagnetic are uneori în absența câmpului magnetic extern o magnetizare nulă, poate fi justificat admițând prezența unor domenii în care momentele magnetice nu sunt orientate paralel. Magnetizările rezultante ale acestor domenii sunt orientate haotic şi astfel suma lor vectorială este nulă. Sub acțiune unui câmp magnetic extern, aranjamentul acestor domenii se poate modifica şi astfel apare o magnetizare considerabilă. Odată cu creşterea temperaturii magnetizarea spontană M_S va scădea (Fig.10.4b). La temperaturi mai mari decât o valoare critică T_C, când energia termică este mai mare decât energia de schimb care tinde să ordoneze momentele magnetice ale atomilor, substanța trece în starea paramagnetică când inversul susceptivității variază liniar cu temperatura (Legea Curie-Weiss).

Antiferomagnetismul se caracterizează prin aceea că în anumite substanțe o interacțiune puternică de schimb între momentele magnetice favorizează un aranjament antiparalel al acestora. Astfel, ca urmare a acțiunii câmpului magnetic extern, tendinței de inversare a momentelor magnetice ale subrețelei antiparalele i se opune o interacțiune de schimb puternică, negativă, care acționează între subrețele. Odată cu creşterea temperaturii, ca urmare a agitației termice, magnetizarea va scădea până la o anumită temperatură critică T_N (temperatura Néel). La temperaturi mai mari, când $T \rangle T_N$, orientarea momentelor magnetice devine haotică şi inversul susceptivității magnetice variază liniar cu temperatura (Fig.10.4c).

Ferimagnetismul se defineşte ca o ordonare antiferomagnetică în care momentele magnetice ale atomilor, aranjate în subrețele antiparalel orientate, nu se compensează reciproc (Fig.10.4d). Astfel, apare o magnetizare rezultantă şi deci o comportare în domeniul de ordine, care este asemănătoare cu cea a materialelor feromagnetice. Dependența magnetizării de temperatură depinde de mărimea interacțiunilor între şi în cadrul subrețelelor magnetice. La temperaturi mai mari, când $T \rangle T_C$, inversul susceptivității magnetice prezintă o dependență de temperatură de formă hiperbolică.

Metamagnetismul se defineşte ca fiind acea proprietate a materialelor, în care, sub acțiunea unui câmp magnetic exterior, se observă o tranziție de la antiferomagnetism la

feromagnetism. Această formă de manifestare a magnetismului este întâlnită la subrețelele antiferomagnetice la care interacțiile de schimb dintre subrețelele magnetice sunt destul de slabe, astfel încât câmpul magnetic exterior poate inversa direcțiile momentelor magnetice ale subrețelei

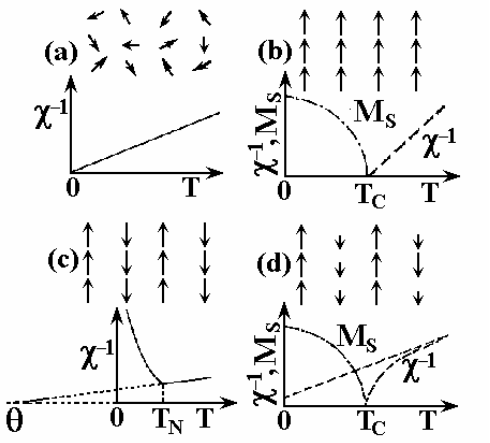


Fig.10.4. Reprezentarea schematică a distribuției momentelor magnetice la temperaturi coborâte şi a dependenței susceptivității de temperatură $\chi^{-1} = f(T)$ pentru substanțele paramagnetice (a), feromagnetice (b), antiferomagnetice (c) şi ferimagnetice (d). În figurile (c) şi (d) sunt reprezentate magnetizarea la saturație M_S până la temperatura de tranziție T_C, iar apoi, la temperaturi mai mari, $\chi^{-1} = f(T)$.

orientate antiparalel cu câmpul magnetic $\vec{H}$. La temperaturi mai mari, când $T \rangle T_C$, inversul susceptivității magnetice variază liniar cu temperatura.

Structurile magnetice speciale reprezintă acele forme de magnetism ale materialelor în care se pot realiza forme de ordonare magnetică mult mai complicate decât cele descrise mai sus. Sunt cunoscute structuri în spirale, conice, aranjamente triunghiulare de spin, etc. În cazul acestor substanțe ordinea magnetică se poate schimba odată cu modificarea temperaturii sau a intensității câmpului magnetic extern.

După cum se ştie, substanțele dielectrice introduse în câmpul electric $\vec{E}$ se vor polariza. În ele apar momente de dipol electric $\vec{p}$. La fel, în oricare material introdus în câmpul magnetic $\vec{H}$ apar momente de dipol magnetic $\vec{\mu}$. Astfel, se poate constata un anumit paralelism între comportarea materialelor introduse în câmpul electric $\vec{E}$ şi cele introduse în câmpul magnetic $\vec{H}$. În Tabelul 10.2 este ilustrată corespondența între mărimile electrice şi cele magnetice ale substanțelor.

Tabelul 10.2

Mărimea electrică	Mărimea magnetică
Intensitatea câmpului electric, $\vec{E}$	Intensitatea câmpului magnetic, $\vec{H}$
Inducția electrică, $\vec{D}$	Inducția magnetică, $\vec{B}$
Susceptivitatea electrică, χ_e	Susceptivitatea magnetică, χ_m
Permitivitatea electrică , ε	Permeabilitatea magnetică, μ
Polarizarea electrică, $\vec{P}_e$	Magnetizarea, $\vec{M}$
Momentul electric dipolar, $\vec{p}$	Momentul magnetic dipolar, $\vec{\mu}$

10.4. DIAMAGNETISMUL ELECTRONILOR LEGAȚI.

Aşa cum s-a arătat mai sus, diamagnetismul constă în apariția unei susceptivități negative, ceea ce conduce la o magnetizare de sens opus câmpului magnetic aplicat din exterior. Apariția magnetizării în acest caz se explică pe baza legii lui Lenz care afirmă că ori de câte ori apare o variație de flux magnetic printr-un circuit, acesta determină un curent indus prin circuit cu un astfel de sens încât prin fluxul său magnetic se opune variației fluxului inductor. Un asemenea circuit îl constituie electronii în mişcarea de rotație din atomii, ionii sau moleculele care se află în nodurile rețelei cristaline. Pentru simplitate considerăm că orbitele electronilor sunt circulare, cu raza r (Fig.10.5). În acest caz, asupra electronului acționează forța coulombiană F_C şi forța centripetă F_{cp}, care sunt egale ca mărime şi au acelaşi sens, adică,

$$F_{cp} = m_o\omega_o^2 r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r^2} = F_e, \qquad (10.4.1)$$

unde ω_o este viteza unghiulară de rotație a electronului, m_o şi e sunt masa de repaus şi respectiv, sarcina electronului. Dacă introducem electronul în câmpul magnetic cu inducția B, atunci începe să acționeze şi forța Lorentz de-a lungul razei r adică,

$$\vec{F}_L = -e(\vec{v}\times\vec{B});\ \vec{v} = \vec{\omega}\times\vec{r}\,. \qquad (10.4.2)$$

Cum forța coulombiană este mult mai mare decât forța Lorentz, raza traiectoriei rămâne, practic, neschimbată, dar viteza unghiulară se modifică, devenind ω. În ipoteza că inducția magnetică $\vec{B}$ este perpendiculară pe planul orbitei electronului atunci sensul forței Lorentz va depinde de orientarea reciprocă a lui $\vec{B}$ şi $\vec{\omega}_o$. Rezultanta forțelor va fi $\vec{F} = \vec{F}_C + \vec{F}_L$ şi deci putem scrie,

$$m_o\omega^2 r = m_o\omega_o^2 r \pm e\omega rB\,. \qquad (10.4.4)$$

Sensul forţei F_L se determină din condiţiile: dacă $\omega \rangle \omega_o$, atunci $F_L \rangle 0$, iar pentru $\omega \langle \omega_o$, $F_L \langle 0$. Pentru diamagnetici are loc efectul frânării mişcării electronilor şi deci, păstrând semnul "-" în membrul drept din relaţia (10.4.4), rezultă o ecuaţie de gradul doi în ω de tipul,

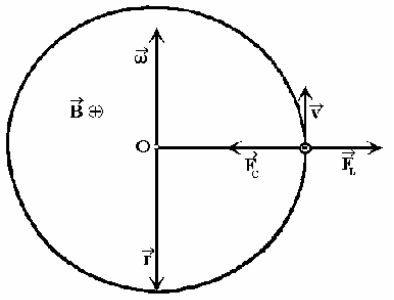


Fig.10.5. Reprezentarea forţelor care acţionează asupra electronului ce se mişcă pe o orbită circulară de rază r în câmpul magnetic de inducţie B, perpendicular pe planul orbitei.

$$\omega^2 + \frac{eB}{m_o} \cdot \omega - \omega_o^2 = 0, \tag{10.4.5}$$

cu soluţiile,

$$\omega_{1,2} = -\frac{eB}{2m_o} \pm \sqrt{\omega_o^2 + \left(\frac{eB}{2m_o}\right)^2} \quad . \tag{10.4.6}$$

Termenul $(eB/2m_o)$ este de ordinul lui ω_o numai pentru valori ale inducţiei magnetice $B \approx 10^5 T$. Aceste câmpuri sunt greu de obţinut chiar în condiţii de laborator, iar pentru valori rezonabile ale inducţiei magnetice putem considera $(eB/2m_o) \langle\langle \omega_o$ şi deci, din (10.4.6), obţinem expresia,

$$\omega = \pm\omega_o - \frac{eB}{2m_o}. \tag{10.4.7}$$

Semnul $\pm$ din faţa lui ω_o arată că acei electroni a căror momente orbitale erau paralele cu câmpul sunt încetiniţi cu cantitatea $(eB/2m_o)$, iar cei cu momentele antiparalele cu câmpul sunt accelerați cu aceeaşi cantitate. Acest rezultat constituie teorema lui Larmor, iar schimbarea de frecvenţă dă naştere la o polarizare magnetică (sau magnetizare). Motivul constă în aceea că schimbarea frecvenţei este echivalentă cu un curent adiţional, care are acelaşi sens în toţi atomii. Curenţii iniţiali erau de sensuri arbitrare şi se anulau reciproc. În absenta câmpului magnetic extern, mişcările

electronilor, fiind sferic simetrice, nu produc un curent rezultant. Acest lucru este analog cu situația din cazul cristalelor ionice, la care, în absența unui câmp electric extern nu apare un moment dipolar rezultant diferit de zero. În prezența unui câmp magnetic însă, pentru fiecare electron se poate scrie un curent determinat de variația pulsației sale cu cantitatea,

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = \Delta\omega = \omega - \omega_o = -eB/2m_o\,. \qquad (10.4.8)$$

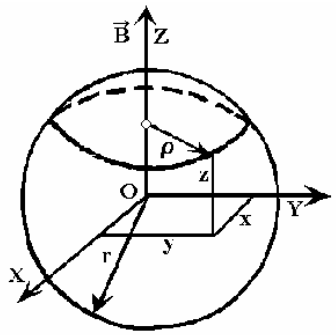


Fig.10.6. Reprezentarea distribuției de sarcină cu simetrie sferică a unui atom pentru a calcula distanța medie pătratică $\langle r^2\rangle$ a electronilor până la nucleu.

Din ultima relație se poate observa că pulsația ω_L este aceeaşi pentru toate orbitele deoarece nu depinde de raza r a orbitelor. Frecvența Larmor ν_L este aceeaşi pentru orice orbită chiar dacă este înclinată față de $\vec{B}$, deoarece în câmp magnetic r, practic, nu se modifică. Momentul magnetic al electronului j din atomul cu numărul i din rețeaua cristalină se poate exprima sub forma,

$$\mu_{ij} = \left(i_j S_j\right)_i = \left(e\nu_L \cdot \pi\langle r_j^2\rangle\right)_i = \left(-\frac{e^2B}{4m_o}\cdot\langle r_j^2\rangle\right)_i. \qquad (10.4.9)$$

Dacă în volumul V al cristalului există N atomi cu numărul de sarcină Z, atunci magnetizarea totală pe unitatea de volum va fi egală cu,

$$M = \frac{1}{V}\sum_{i,j}^{N,Z}\left(-\frac{e^2B}{4m_o}\cdot\langle r_j^2\rangle\right)_i = -\frac{e^2B}{4m_o}n\sum_{j=1}^{Z}\langle r_j^2\rangle\,, \qquad (10.4.10)$$

unde concentrația atomilor $n = N/V$. Dacă câmpul magnetic este aplicat pe direcția axei OZ, iar distribuția electronilor are o simetrie sferică, atunci $\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle$. Dacă ținem cont de faptul că,

$$\langle r_j^2\rangle = \langle x^2\rangle + \langle z^2\rangle\,,$$

iar raza medie pătratică a învelişului electronic este,

$$\langle r^2\rangle = \langle x^2\rangle + \langle y^2\rangle + \langle z^2\rangle ,$$

rezultă că,

$$\sum_{j=1}^{Z}\langle r_j^2\rangle = Z\cdot\frac{2\langle r^2\rangle}{3}.$$

Introducând ultima relație în (10.4.10), rezultă,

$$M = -\frac{nZe^2B}{6m_o}\cdot\langle r^2\rangle .$$

Corespunzător, susceptivitatea diamagnetică va fi egală cu,

$$\chi_d = \frac{M}{H} = \frac{M}{(B/\mu_o)} = -\frac{nZe^2\mu_o}{6m_o}\langle r^2\rangle . \qquad (10.4.11)$$

Această expresie a fost obținută de Paul Langevin (1905), iar o analiză cuantică a diamagnetismului electronilor legați conduce la acelaşi rezultat. Dacă notăm cu m - masa substanței, ρ-densitatea de masă, N_A - numărul lui Avogadro, A-masa atomică şi cu ν-numărul molilor, atunci, ținând cont de relațiile,

$$\nu = \frac{m}{A} = \frac{\rho V}{A} = \frac{N}{N_A};\ n = \frac{N}{V} = \frac{\rho N_A}{A}$$

relația (10.4.11) se mai poate scrie sub forma,

$$\chi_d = -\frac{\rho N_A Ze^2\mu_o}{6m_o A}\langle r^2\rangle . \qquad (10.4.12)$$

Din cele arătate mai sus rezultă următoarele:

- Substanțele diamagnetice nu au momente magnetice proprii. Momentele magnetice sunt induse de câmpul magnetic extern;
- În cadrul modelului electronilor legați susceptivitatea diamagnetică este independentă de temperatură;
- Toate substanțele trebuie să prezinte o susceptivitate negativă, adică sunt diamagnetice;
- Cu cât atomul este mai mare cu atât şi susceptivitatea diamagnetică este mai mare;
- Toate substanțele au o contribuție negativă la susceptivitatea magnetică, dar adesea efectele paramagnetice anulează această contribuție;

- Deoarece susceptivitatea diamagnetică este negativă, direcția magnetizării induse este opusă câmpului magnetic aplicat. Ca urmare, câmpul magnetic are o inducție B mai mică în regiunea probei decât în absența ei.

10.5. PARAMAGNETISMUL.

Paramagnetismul constă în proprietatea unor substanțe de a avea o susceptivitate magnetică pozitivă. Această proprietate este similară cu polarizarea electrică de orientare şi este cauzată de momentele magnetice permanente ale atomilor ce compun substanța respectivă. Aceste momente sunt însă distribuite haotic. În acest caz magnetizarea este paralelă cu câmpul magnetic aplicat.

Momentele magnetice permanente ale atomilor rezultă din momentele cinetice de spin ale electronilor, mişcarea orbitală a electronilor şi momentele magnetice nucleare. Considerarea simultană a celor trei contribuții ar fi dificilă, aşa încât ele vor fi analizate separat dar, în cele ce urmează se vor neglija momentele magnetice nucleare deoarece ele sunt cu trei ordine de mărime mai mici decât momentele electronului. Elementele sau compuşii care au un moment magnetic rezultant permanent şi deci o susceptivitate magnetică pozitivă, sunt:

- ***Elementele a căror atomi au un număr impar de electroni.*** Între aceşti electroni va exista cel puțin unul care nu are pereche. Elementele de acest tip sunt cele din grupele I, III, V şi VII. Trebuie totuşi să se analizeze cu atenție aceste elemente deoarece atomii pot forma molecule biatomice iar electronii se pot împerechea (de exemplu, H_2, Cl_2, etc.);
- ***Elementele a căror atomi au pături interioare incomplete.*** Remarcăm faptul că, uneori, păturile electronice exterioare ale atomilor încep să fie ocupate înainte ca păturile interne să fie complet ocupate. Asemenea elemente sunt pământurile rare (Z=57-72 şi Z=91-102), precum şi elementele de tranziție (Z=21-28, Z=39-46 şi Z=71-78). Păturile interne incomplete pot fi paramagnetice datorită neîmperecherii tuturor electronilor. În legătură cu aceasta, între pământurile rare şi elementele de tranziție există următoarea deosebire: la elementele de tranziție pătura incompletă este cea imediat interioară celei de valență, pe când la pământurile rare între pătura de valență incomplet ocupată există o pătură complet ocupată. Astfel, electronii din păturile incomplete ale pământurilor rare vor tinde să fie mai puțin afectați de păturile vecine decât cei din elementele de tranziție.
- ***Elementele ce conțin radicali liberi.*** Anumiți compuşi organici au un singur electron de valență, neîmperecheat. În anumite condiții aceşti compuşi, numiți radicali liberi, pot fi chimic stabili. Exemplul tipic este DPPH (difenilpicrihidraliza), care are o masă molară de 0.4 Kg/mol;
- ***Metalele.*** În metale, electronii se comportă în multe privințe ca şi cum ar fi liberi să se mişte prin rețeaua cristalină, exact ca şi moleculele unui gaz. Aceşti electroni tind să se împerecheze dar, după cum s-a constatat, legile statistice indică totuşi posibilitatea existenței unor electroni neîmperecheați care determină un paramagnetism slab, independent de temperatură, denumit paramagnetism Pauli.

Pentru existența paramagnetismului este foarte important ca momentele magnetice individuale să aibă un anumit grad de izolare. Dacă nu ar fi aşa şi dacă funcțiile de undă ale electronilor s-ar suprapune prea mult, atunci, conform principiului lui Pauli, electronii ar trebui să se împrecheze rezultând un moment magnetic nul. La elementele de tranziție, şi într-o măsură mai mare la

pământurile rare, izolarea se realizează prin despărţirea păturilor interne incomplete de cele externe. La radicalii liberi electronul neîmperecheat este izolat prin structuri moleculare complicate. Paramagnetismul atomilor cu un număr impar de electroni de valenţă se observă adesea în cazul când aceşti atomi sunt introduşi, în concentraţie mică, ca o impuritate într-o reţea diamagnetică.

În continuare vom analiza o substanţă, care conţine N atomi pe unitatea de volum, fiecare atom purtând un moment magnetic $\vec{\mu}$. Sub acţiunea câmpului magnetic exterior, momentele magnetice (dipolii magnetici) manifestă tendinţa de a se orienta pe direcţia câmpului magnetic extern. Orientarea după câmpul magnetic extern este rezultatul acţiunii a două procese:

- Agitaţia termică, care tinde să dezorienteze dipolii magnetici elementari după toate direcţiile;
- Acţiunea de orientare a dipolilor magnetici datorită prezenţei câmpului magnetic exterior. Gradul de orientare a dipolilor creşte odată cu creşterea intensităţii câmpului magnetic extern şi cu scăderea temperaturii.

Susceptivitatea paramagnetică a unei substanţe paramagnetice se poate calcula considerând că aceasta are în nodurile reţelei atomi, molecule, ioni etc. cu momente magnetice dipolare. Această situaţie este exact ce întâlnită la polarizarea electrică de orientare. Momentele magnetice dipolare permanente sunt presupuse independente între ele şi orientate arbitrar în absenţa câmpului magnetic extern. Dacă substanţa se află în câmpul magnetic extern de inducţie $\vec{B}$, atunci momentele magnetice permanente $\vec{\mu}$ tind să se orienteze paralel cu câmpul. Energia potenţială de interacţiune între un dipol de moment magnetic $\vec{\mu}$ şi câmpul magnetic cu inducţia $\vec{B}$ are expresia,

$$U = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}. \tag{10.5.1}$$

Mişcarea de agitaţie termică se opune tendinţei de orientare a dipolilor paralel cu câmpul, aşa încât la echilibru termic dipolii fac un unghi θ cu câmpul magnetic, iar energia potenţială de interacţiune se poate scrie sub forma,

$$U = -\mu B\cos\theta. \tag{10.5.2}$$

Datorită agitaţiei termice, nu toţi dipolii magnetici se orientează paralel cu inducţia magnetică $\vec{B}$ şi deci distribuţia de echilibru la temperatura T a dipolilor se supune statisticii Maxwell-Boltzann. Să presupunem că intensitatea câmpului magnetic este relativ mică şi deci, probabilitatea W ca dipolii să se orienteze faţă de câmpul $\vec{B}$ sub unghiul θ în intervalul dintre θ şi $\theta+d\theta$, adică în interiorul unghiului solid $d\Omega = dS/r^2$, este egală cu,

$$W = C_0\exp(-U/k_0T). \tag{10.5.3}$$

Pentru a calcula unghiul solid, vom lua o sferă de rază r şi o zonă pe sferă, de lăţime ds (Fig.10.7). Suprafaţa zonei dS este egală cu,

$$dS = 2\pi\rho r d\theta;\ ds = r d\theta;\ \rho = r\sin\theta.$$

De aici rezultă că elementul de suprafață este egal cu $dS = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$. În aceste condiții elementul de unghi solid va fi egal cu,

$$d\Omega = dS / r^2 = 2\pi \sin\theta d\theta.$$

Numărul dN de atomi, ioni sau molecule pe unitatea de volum, a căror dipoli fac un unghi θ cu

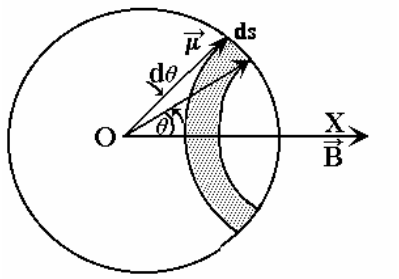


Fig.10.7. Orientarea momentelor magnetice $\vec{\mu}$ în prezența câmpului magnetic şi a agitației termice.

câmpul $\vec{B}$, va fi proporțional cu W şi $d\Omega$, adică,

$$dN = Wd\Omega = 2\pi C_o \exp(\mu B \cos\theta / k_0 T) \sin\theta d\theta . \qquad (10.5.4)$$

La $\theta = 0$, $U = U_{min} = -\mu B$, iar la $\theta = \pi$, $U = U_{max} = \mu B$. Astfel, pentru a determina pe N vom integra expresia (10.5.4), adică,

$$N = 2\pi C_o \int_0^{\pi} \exp(\mu B \cos\theta / k_0 T) \sin\theta d\theta . \qquad (10.5.5)$$

În scopul de a simplifica integrarea, vom introduce noi variabile şi anume $t = \cos\theta$, iar $x = \mu B / k_0 T$. Cu aceste notații, din (10.5.5) se obține,

$$N = -2\pi C_o \int_1^{-1} e^{xt} dt = \frac{2\pi C_o}{x} \cdot \left(e^x - e^{-x}\right),$$

de unde găsim constanta,

$$C_o = \frac{xN}{2\pi(e^x - e^{-x})} \cdot \qquad (10.5.6)$$

Momentul magnetic rezultant al unității de volum, adică magnetizarea M, va fi egal cu suma tuturor momentelor magnetice orientate după direcția câmpului magnetic cu inducția B, paralel cu axa X (Fig.10.7), adică,

$$dM = \mu_x dN; \qquad \mu_x = \mu\cos\theta .$$

Cu considerarea expresiei (10.5.5), rezultă,

$$M = 2\pi C_o \int_{-1}^{1} x e^{ax} dx .$$

Având în vedere expresia (10.5.6), pentru momentul magnetic rezultant obținem,

$$M = N\mu\left(\text{cth}x - \frac{1}{x}\right) = N\mu L(x), \tag{10.5.7}$$

unde $L(x)$ este ***funcția lui Langevin*** şi este dată de,

$$L(x) = \text{cth}x - \frac{1}{x} \ . \tag{10.5.8}$$

Relația (10.5.7) este cunoscută sub denumirea de ***legea lui Langevin*** pentru paramagnetism. Pentru valori mici ale lui a, când $x << 1$, putem scrie,

$$\text{cth}x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots$$

Înlocuind această aproximație în funcția lui Langevin rezultă,

$$L(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x} = \frac{\mu B}{3k_0 T},$$

şi corespunzător, vom avea,

$$M = \frac{\mu^2 N B}{3k_0 T} . \tag{10.5.9}$$

Cum prin definiție, $\chi_p = \mu_o M / B$, rezultă că,

$$\chi_p = \frac{\mu_o \mu^2 N}{3k_0 T} = \frac{C}{T}, \tag{10.5.10}$$

unde,

$$C = \frac{\mu_o \mu^2 N}{3k_0}, \qquad (10.5.10a)$$

este ***constanta Curie***. La temperatura camerei, pentru un electron cu $\mu = 0{,}927 \cdot 10^{-23} J/T$ şi într-un câmp magnetic $B = 1T$, rezultă $\mu B / k_o T \cong 2 \cdot 10^{-3}$, astfel încât, în aceste condiții, putem aproxima cu o precizie bună funcția lui Langevin prin $\mu B / 3k_0 T$. În figura 10.8 este reprezentată

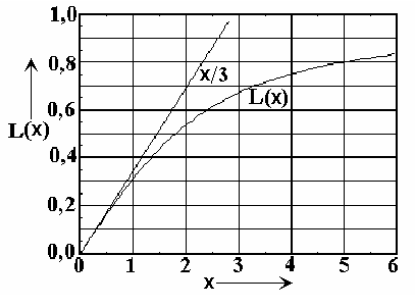


Fig.10.8. Reprezentarea grafică a funcției lui Langevin în funcție de parametrul X.

funcția lui Langevin pentru un interval larg de valori ale parametrului x. Din această figură se poate observa că pentru valori ale lui x mai mici de 0,1 se poate utiliza aproximația $L(x) \approx x/3$.

În continuare să ținem cont şi de interacțiunea dintre dipolii magnetici. Pentru aceasta vom presupune că inducția magnetică efectivă $\vec{B}_{eff}$ are două componente: una exterioară $\vec{B}$ şi alta interioară $\vec{B}_i$, care apare datorită polarizării magnetice a substanței. Dacă intensitatea câmpului intern molecular este de forma,

$$\vec{B}_i = \gamma_m \mu_o \vec{M},$$

unde, γ_m, este o constantă. Inducția magnetică totală va fi egală cu,

$$\vec{B}_{tot} = \vec{B} + \gamma_m \mu_o \vec{M}. \qquad (10.5.11)$$

Magnetizarea corpului, în ipoteza că $\vec{B}$ şi $\vec{M}$ au acelaşi sens, conform expresiei (10.5.9) şi cu considerarea relației (10.5.11), se poate scrie sub forma,

$$M = \frac{\mu^2 N B_{tot}}{3k_0 T} = \frac{\mu^2 N}{3k_0 T}(B + \gamma_m \mu_o M),$$

de unde mai putem scrie,

$$M\left(1-\frac{\mu^2 N\gamma_m\mu_o}{3k_0T}\right)=\frac{\mu^2 N}{3k_oT}B.$$

În acest caz, pentru susceptivitatea paramagnetică se obține,

$$\chi_p=\frac{M}{H}=\frac{\frac{\mu^2\mu_o N}{3k}}{\left(T-\frac{\mu^2\mu_o\gamma_m N}{3k_0}\right)}=\frac{C}{T-\theta}, \qquad (10.5.12)$$

unde C este constanta Curie, iar temperatura θ este definită de relația,

$$\theta=\frac{\mu_o\mu^2\gamma_m N}{3k_0}. \qquad 10.5.13)$$

Legea (10.5.12) a fost stabilită experimental de Curie şi Weiss în anul 1907. Remarcăm faptul că tot o lege de tip Curie-Weis este satisfăcută şi de susceptivitatea magnetică a substanțelor feromagnetice la temperaturi mai mari decât temperatura Curie sau de către permitivitatea dielectrică pentru majoritatea segnetoelectricilor deasupra punctului Curie.

A. TEORIA PARAMAGNETISMULUI ELECTRONILOR LIBERI.

Paramagnetismul electronilor liberi a fost explicat teoretic de Pauli in anul 1927. S-a constatat că în cazul metalelor alcaline, susceptivitatea χ_p depinde slab de temperatură si deci nu mai satisface legea Curie (10.5.12). Aşa cum vom vedea din cele ce urmează, paramagnetismul acestor metale este determinat, în primul rând, de electronii de conducție, adică de gazul electronic care se supune unei statistici cuantice de tip Fermi-Dirac. Conform statisticii clasice Maxwell-Boltzmann, la T=0 toți electronii se găsesc în aceeaşi stare fizică cu energia cinetică egală cu zero, în timp ce în statistica cuantică Fermi-Dirac, acest lucru este interzis de principiul lui Pauli, care arată că pe fiecare stare, cu energia E_o, corespunzătoare unei anumite energii cinetice, pot să se găsească numai doi electroni cu spinii orientați în sensuri opuse. La temperatura T=0K şi în absența câmpului magnetic extern, electronii tind să ocupe nivelele energetice cele mai coborâte, până la Nivelul Fermi F. In aceste condiții, concentrația electronilor cu spinii orientați în sus este egală cu concentrația electronilor cu spinii orientați în jos, iar densitatea de stări are o formă parabolică, ca în figura 9.7a, unde banda de conducție este divizată în două subbenzi, care se deosebesc după orientarea spinilor. Paramagnetismul electronilor liberi este determinat de prezența spinului electronic, care este egal cu magnetonul Bohr-Procopiu μ_{BP}. Dacă se aplică un câmp magnetic extern, cu inducția B, atunci energia electronilor cu spinul paralel cu acest câmp va scădea cu $-\mu_{BP}B$, iar pentru electronii care au spinul orientat în sens opus câmpului B, energia va creşte cu $+\mu_{BP}B$ şi cele două semiparabole din figura 10.9a se vor deplasa în jos, respectiv în sus, pe direcția axei energiei E, ca în

figura 10.9b. Prin urmare, în prezența câmpului magnetic cu inducția B, energiile pentru cele două tipuri de electroni cu spinii paraleli şi antiparaleli acestui câmp, vor fi date de expresiile,

$$E_{\uparrow} = E_o - \mu_{BP}B;\ \ E_{\downarrow} = E_o + \mu_{BP}B. \qquad (10.5.14)$$

Această situație este reprezentată în figura 10.9b, unde benzile corespunzătoare celor două orientări se deplasează, una în raport cu alta, cu o distanță energetică egală cu,

$$\Delta E = E_{\uparrow} - E_{\downarrow} = -2\mu_{BP}B. \qquad (10.5.15)$$

Cum sistemul tinde către o stare cu energia minimă, atunci o parte a electronilor cu orientarea antiparalelă a spinilor din semibanda din dreapta (Fig.10.9b) trec în semibanda din stânga, schimbând sensul spinilor. Această trecere are loc până ce nivelul de energie în cele două subbenzi va fi egal cu nivelul Fermi F (Fig.10.9c). Astfel, apare un surplus de electroni cu spinul orientat în sensul câmpului magnetic de inducție $\vec{B}$. Acestui surplus de electroni îi corespunde un moment magnetic orientat în sensul câmpului $\vec{B}$. Pentru a calcula momentul magnetic total al unității de volum este necesar să cunoaştem numărul de electroni dn, care îşi schimbă orientarea spinului, după care acest număr se va înmulți cu dublul magnetonului Bohr-Procopiu μ_{BP}. Factorul 2 apare deoarece fiecare electron, care trece din banda g^- în banda g^+, contribuie dublu la momentul magnetic total al sistemului. În absența câmpului magnetic $(\vec{B} = 0)$, densitățile de stări energetice pe unitatea de volum sunt egale cu,

$$g^+(E) = g^-(E) = \frac{1}{2}g(E);\ \ g(E) = 4\pi \cdot \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2}. \qquad (10.5.16)$$

In prezența câmpului magnetic $(\vec{B} \neq 0)$, momentul magnetic va fi egal cu,

$$M = \mu_{BP}\int_{-\infty}^{+\infty}(g^+ - g^-)fdE = \frac{\mu_{BP}}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} f \cdot \left[g(F + \mu_{BP}B) - g(F - \mu_{BP}B)\right]dE, \qquad (10.5.17)$$

unde f este funcția de distribuție Fermi-Dirac, iar ($g^+ - g^-$) reprezintă numărul electronilor care au migrat. Când $E = F$, rezultă $f(E) = 1$, iar ultima relație devine,

$$M = \frac{\mu_{BP}}{2}\left[\int_0^{E_{\downarrow}} g(E)dE - \int_0^{E_{\uparrow}} g(E)dE\right] =$$

$$= \frac{\mu_{BP}}{2}\left[(F + \mu_{BP}B) - (F - \mu_{BP}B)\right]g(F) = \mu_{BP}^2\mu_o Hg(F).$$

Astfel, pentru susceptivitatea paramagnetică a metalelor la $T = 0K$, se obține expresia,

$$\chi_{p_o} = \frac{M}{H} = \mu_{BP}^2 \mu_o g(F). \qquad (10.5.18)$$

şiind că,

$$g(F) = 4\pi \cdot \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot F^{1/2} = \frac{3n_o}{2F} = \frac{2n_o}{2k_0 T_F},$$

unde n_0 este concentrația electronilor, F este energia Fermi, iar $T_F = F/k_0$ este temperatura de degenerare a gazului electronic. Deoarece temperatura Fermi $T_F \rangle\rangle T_t$ (unde T_t este temperatura de

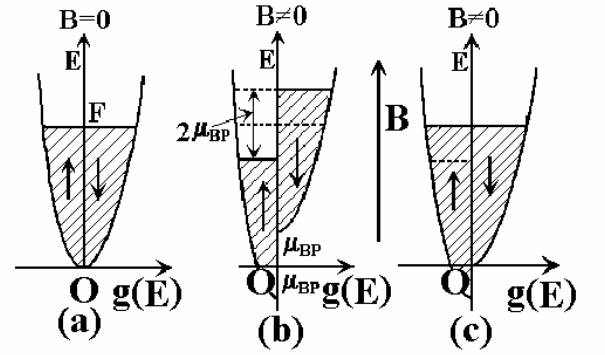


Fig.10.9. Ocuparea cu electroni a densităților de stări într-un metal la T=0: (a) în absența câmpului magnetic; (b) imediat după aplicarea câmpului magnetic; (c) în prezența câmpului magnetic şi la echilibru termodinamic.

topire a metalului considerat), rezultă că χ_{p_o} nu depinde practic de temperatură. La o temperatură $T \neq 0K$, pentru susceptivitatea paramagnetică se obține expresia,

$$\chi_{p_T} = \mu_{BP}^2 \mu_o g(F)\left[1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{(kT)^2}{g(F)} \cdot \left(\frac{d^2 g(E)}{dE^2}\right)_{E=F}\right]. \qquad (10.5.19)$$

De aici rezultă o dependență slabă de temperatură a susceptivității magnetice, cauzată de o dependență slabă de temperatură a distribuției Fermi.

B.TEORIA CUANTICĂ A PARAMAGNETISMULUI.

Se poate uşor observa că expresia magnetizării, dedusă din teoria lui Langevin, $M = N\mu L(x)$, vine în contradicție cu principiul al III-lea al termodinamicii, care spune că la

$T \to 0\ K$ entropia sistemului $S \to 0$. Într-adevăr, calculând entropia în limitele modelului clasic al paramagnetismului lui Langevin rezultă că $S \to 0$ când $T \to 0\ K$. Cauza acestei contradicții constă în faptul că în deducerea relației $M = N\mu L(x)$ nu s-a luat în considerare cuantificarea spațială a momentelor magnetice. Pentru aceasta, trebuie să se aibă în vedere că funcția $\cos\theta$ nu variază continuu, ci discret, în salturi.

Pentru început să considerăm cazul simplu când avem un sistem de electroni care au numai moment cinetic de spin. Nivelele energetice ale acestui sistem în câmp magnetic sunt date de,

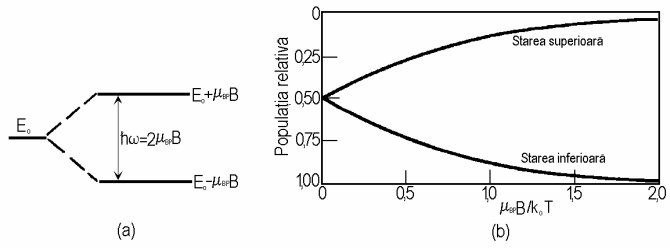


Fig.10.10. Schema despicării nivelelor de energie pentru un electron având numai moment cinetic de spin, într-un câmp magnetic B, orientat pe direcția pozitivă a axei Z (a) şi populațiile relative la temperatura T în funcție de câmpul magnetic B (b). În starea de energie joasă momentul magnetic al electronului este paralel cu câmpul magnetic.

$$E = m_J g \mu_{BP} B\,, \tag{10.5.20}$$

unde m_J este numărul cuantic azimutal şi are valorile $J,\ J \pm 1, \ldots,\ -J$. Pentru un spin izolat, fără moment orbital, avem $m_J = \pm 1/2$ şi $g = 2$, de unde,

$$E = \pm \mu_{BP} B\,. \tag{10.5.21}$$

Despicarea nivelului este ilustrată în figura 10.10a. Dacă sistemul are numai două nivele, atunci populațiile la echilibru vor fi date de expresiile,

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N} &= \frac{\exp(\mu_{BP} B / k_0 T)}{\exp(\mu_{BP} B / k_0 T) - \exp(-\mu_{BP} B / k_0 T)}\,; \\ \frac{N_2}{N} &= \frac{\exp(-\mu_{BP} B / k_0 T)}{\exp(\mu_{BP} B / k_0 T) - \exp(-\mu_{BP} B / k_0 T)}\,, \end{aligned} \tag{10.5.22}$$

unde N_1, N_2 sunt populațiile nivelului superior şi inferior, iar $N = N_1 + N_2$ este numărul total de atomi din unitatea de volum. Populațiile relative sunt reprezentate în figura 10.10b. Magnetizarea rezultantă pentru cei N atomi din unitatea de volum va fi dată de,

$$M = (N_1 - N_2)\mu_{BP} = N\mu_{BP} \cdot \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N\mu_{BP} th x , \qquad (10.5.23)$$

unde $x = \mu_{BP} B / k_0 T$. Remarcăm faptul că funcția $L(x)$ din (10.5.7) şi $th(x)$ din (10.5.23) sunt diferite datorită diferenței dintre orientarea continuă şi orientarea cuantificată. Pentru câmpuri magnetice slabe, dezvoltările în serie ale acestor funcții sunt de asemenea diferite. De exemplu, pentru $x << 1,\ th x \approx x$ şi avem,

$$M \approx N\mu_{BP}(\mu_{BP} B / k_0 T) , \qquad (10.5.24)$$

adică o lege de forma legii lui Curie.

Mai departe, să considerăm cazul general al unui „gaz perfect ” de ioni magnetici când se neglijează efectele câmpurilor electrice care acționează asupra ionilor şi să analizăm acțiunea câmpului magnetic $\vec{H}$ asupra ansamblului de momente. Unei valori date J a momentului cinetic total îi corespund $(2J+1)$ stări echidistante, fiecare fiind caracterizată printr-o valoare diferită a numărului cuantic magnetic m_J. Energia unui moment magnetic în câmpul extern H este dată de,

$$W = -g\mu_{BP} JB\cos\theta, \qquad (10.5.25)$$

cu cuantificarea spațială,

$$\cos\theta = \frac{m_J}{J},$$

rezultă,

$$W = -g\mu_{BP} JB\frac{m_J}{J} = -g\mu_{BP} Bm_J , \qquad (10.5.26)$$

unde $m_J = +J,\ J-1,\ \ldots\ ,0\ ,\ \ldots,\ J$, adică $2J+1$ valori. Probabilitatea ca μ să aibă valorile energiei în jurul lui $g\mu_{BP} Bm_J$ este dată de expresia,

$$\exp\left(-\frac{W}{k_0 T}\right) = \exp\left(\frac{g\mu_{BP} m_J B}{k_0 T}\right).$$

Media proiecțiilor lui μ pe direcția lui $\vec{B}$ este dată de expresia,

$$\overline{\mu} = \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} g\mu_{BP} m_J \cdot \exp\left(\frac{g\mu_{BP} m_J B}{k_0 T}\right)}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \exp\left(\frac{g\mu_{BP} m_j B}{k_0 T}\right)}. \qquad (10.5.27)$$

Intensitatea de magnetizare medie $\overline{M}$ depinde de numărul N de atomi (de numărul de momente magnetice $\overline{\mu}$) din unitatea de volum, adică,

$$\overline{M} = \overline{\mu} \cdot N = g\mu_{BP} N \cdot \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} g\mu_{BP} m_J \cdot \exp\left(\frac{g\mu_{BP} m_J B}{k_0 T}\right)}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \exp\left(\frac{g\mu_{BP} m_j B}{k_0 T}\right)}. \qquad (10.5.28)$$

Mai departe se face notația $y = g\mu_{BP} B / k_0 T$ şi se observă că numărătorul expresiei (10.5.28) este derivata în raport cu y a numitorului, adică,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} N \frac{d}{dy} \ln\left[\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \exp(m_J y)\right]. \qquad (10.5.29)$$

Se poate observa că în paranteza pătrată avem o progresie geometrică cu rația $r = e^{-y}$, cu primul termen $q_1 = e^{Jy}$ şi ultimul termen $q_n = e^{-Jy}$, a cărei sumă este,

$$S = \frac{q_1 - q_n \cdot r}{1 - r}.$$

Astfel, expresia (10.5.29) pentru $\overline{M}$ devine,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} N \cdot \frac{d}{dy} \ln\left[\frac{e^{Jy}(1 - e^{-(2J+1)y})}{1 - e^{-y}}\right]. \qquad (10.5.30)$$

Dacă se înmulțeşte şi se împarte cantitatea de sub logaritm cu $e^{y/2}$ şi având în vedere că $(e^y - e^{-y})/2 = \mathrm{sh}y$, rezultă,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} N \frac{d}{dx} \ln \left[\frac{sh\left(J+\frac{1}{2}\right)y}{sh\left(\frac{y}{2}\right)} \right]. \qquad (10.5.31)$$

După efectuarea operației de derivare şi notând $x = yJ$, ultima expresie se poate scrie sub forma,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} NJ \left[\frac{2J+1}{2J} cth\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x - \frac{1}{2J} cth\frac{x}{2J} \right] = g\mu_{BP} NJ B_J(x). \qquad (10.5.32)$$

unde funcția Brillouin are forma,

$$B_J(x) = \left[\frac{2J+1}{2J} cth\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x - \frac{1}{2J} cth\frac{x}{2J} \right]. \qquad (10.5.33)$$

La temperaturi ridicate (temperatura mediului ambiant) şi în câmpuri magnetice slabe, raportul $x = gJ\mu_{BP}\mu_0 H / k_0 T$ este mult mai mic decât unitatea şi funcția Brillouin se poate descompune în serie,

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} \cdot x - \frac{1}{45} \cdot \frac{(J+1)[(J+1)^2 + j^2]}{2J^3} \cdot x^3 + ... \qquad (10.5.34)$$

oprindu-ne la primul termen, rezultă,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} NJ \cdot \left(\frac{J+1}{3J}\right) \cdot x \ . \qquad (10.5.35)$$

Prin urmare, susceptivitatea paramagnetică atomică, în acest caz va fi,

$$\chi_p^a = \lim_{H\to 0} \frac{\overline{M}}{H} = \frac{\mu_0 N \mu_{BP}^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_0 T},$$

sau,

$$\chi_p^a = \frac{C}{T} \ , \qquad (10.5.36)$$

unde,

$$C = \frac{\mu_0 N \mu_{BP}^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_0}. \qquad (10.5.37)$$

În cazul clasic, adică atunci când numărul proiecțiilor momentelor magnetice pe direcția câmpului magnetic $\vec{B}$ este nelimitat ($J \to \infty$) funcția Brillouin se poate aproxima prin,

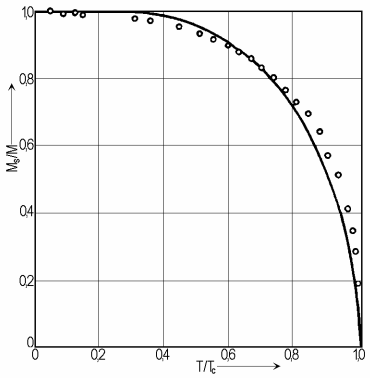


Fig.10.11. Magnetizarea de saturație a Ni în funcție de temperatură, împreună cu curba teoretică pentru S=1/2 pe baza teoriei câmpului molecular*).

$$B_\infty(x) = \text{cth}x - \frac{1}{x} = L(x) \qquad (10.5.38)$$

unde $L(x)$ este funcția lui Langevin, iar magnetizarea va fi,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} N L(x). \qquad (10.5.39)$$

În câmpuri slabe şi temperaturi ridicate, $x << 1$, şi se poate scrie,

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \ldots,$$

de unde rezultă,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} N J \cdot \frac{x}{3}$$

*) P. Weiss, R. Fprrer, Ann. Phys., **5**,133 (1926).

sau,

$$\overline{M} = \frac{g^2\mu_{BP}^2 N J^2 B}{3k_0 T},$$

iar,

$$\chi_p^a = \frac{\overline{M}}{B} = \frac{g^2\mu_{BP}^2 N J^2}{3k_0} \cdot \frac{1}{T}.$$

În cazul când avem o magnetizare cauzată numai de momentul magnetic de spin atunci $J = 1/2$, iar funcția Brillouin va fi,

$$B_{1/2}(x) = 2\,\mathrm{cth}(2x) - \mathrm{cth}(x) = 2 \cdot \frac{1 + \mathrm{cth}^2 x}{2\,\mathrm{cth}x} - \mathrm{cth}x = \mathrm{th}x, \qquad (10.5.40)$$

iar magnetizarea va avea forma,

$$\overline{M} = g\mu_{BP} N \mathrm{th}x. \qquad (10.5.41)$$

Pentru $x \to 0$, $\mathrm{th}x$ tinde către x şi deci,

$$\overline{M} = \frac{g^2\mu_{BP}^2 N B}{4k_0 T}, \qquad (10.5.42)$$

iar ,

$$\chi_p^a = \frac{g^2\mu_{BP}^2 N}{4k_0 T} \cdot \frac{1}{T}. \qquad (10.5.43)$$

În toate cazurile considerate mai sus rezultă că susceptibilitatea paramagnetică atomică variază invers proporțional cu temperatura, respectând legea lui Curie.

10.6. FEROMAGNETISMUL.

A.CARACTERISTICI GENERALE ALE SUBSTANȚELOR FEROMAGNETICE.

Feromagnetismul constă în proprietatea unor corpuri ca fierul, cobaltul, nichelul, gadoliniul şi altele sau compuşii chimici şi aliajele acestora cu alte elemente chimice, de a se magnetiza de la sine, spontan, chiar în absența câmpului magnetic extern. Remarcăm faptul că proprietățile magnetice ale substanțelor sunt mult mai diverse decât proprietățile lor electrice. De exemplu,

permitivitatea dielectrică relativă a substanțelor $\varepsilon_r > 1$, în timp ce permitivitatea magnetică relativă μ_r poate fi atât supraunitară ($\mu_r > 1$) cât şi subunitară ($\mu_r < 1$). Substanțele pentru care $\mu_r < 1$ se numesc diamagnetice, iar cele pentru care $\mu_r > 1$ se numesc paramagnetice sau feromagnetice. Cum susceptivitatea magnetică $\chi = \mu_r - 1$, rezultă că la diamagnetici $\chi < 1$, iar la paramagnetici şi feromagnetici $\chi > 1$. La substanțele feromagnetice, μ_r este de ordinul sutelor, miilor sau chiar de ordinul a 10^6.

Se cunosc nouă elemente chimice care prezintă proprietăți feromagnetice:

- metalele de tranziție din grupa fierului (3d), în care intră fierul (Fe) cu structură cristalină CVC (cubică cu volum centrat), nichelul (Ni) cu structură CFC (cubică cu fețe centrate), cobaltul (Co) cu structură HC (hexagonal compactă);
- metalele pământurilor rare din grupa 4f, în care intră gadoliniul (Gd), disprosiu (Dy), terbiu (Tb), holmiu (Ho), erbiu (Er) şi tuliu (Tm).

Tabelul 10.3

Strat	1s	2s	2p			3s	3p			3d					4s
Fe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓

Caracteristica comună a acestor elemente constă în faptul că atomii respectivi au straturile electronice 3d şi 4f incomplete, adică au momentele magnetice ale acestor straturi necompensate, aşa cum se poate observa din Tabelul 10.3, unde sunt prezentate configurațiile electronilor pentru Fe, Co şi Ni.

De asemenea, se cunosc şi compuşi chimici din elemente nemagnetice, care sunt feromagnetici, de exemplu MnSb, MnBi, MnAs, CrBr, etc. În aceste combinații chimice, atomii de Mn se găsesc la distanțe mai mari față de distanța din rețeaua proprie.

Substanțele feromagnetice se deosebesc între ele după structura cristalină proprie, după valoarea magnetizării de saturație M_s, după intervalul de temperatură în care ele posedă magnetizare spontană, după valoarea permitivității magnetice şi a câmpului coercitiv H_c, ca şi după alte caracteristici neliniare, deoarece atât μ cât şi χ nu depind liniar de câmpul magnetic exterior $\vec{H}$. În continuare, vom prezenta principalele caracteristici ale substanțelor feromagnetice:

- magnetizarea M depinde de temperatura T şi are valoarea maximă, numită magnetizare de saturație M_s la $T = 0$ şi are valoarea $M = 0$ la $T = T_c$ (Fig.10.11), unde T_c este temperatura Curie la care are loc tranziția de fază de speța a II-a, când substanța trece din faza feromagnetică ($T < T_c$) în faza paramagnetică ($T > T_c$);
- nu tot volumul unei probe are magnetizarea în aceeaşi direcție şi sens. În diferite zone ale probei, numite ***domenii magnetice,*** magnetizarea poate avea direcții diferite. Volumul acestor domenii separate, unde magnetizarea atinge valoarea maximă de saturație, depinde de natura substanței, de forma exterioară a probei, cât şi de alți factori. Domeniile magnetice vecine sunt separate între ele prin pereți de domenii sau granițe în care magnetizarea trece de la un sens la alt sens. În figura 10.12 sunt ilustrate domeniile

magnetice în substanțele policristaline (a) şi monocristaline (b);

- monocristalele feromagnetice prezintă o anizotropie de magnetizare, adică o dependență a magnetizării M de direcția cristalină. În aceste cristale există direcții cristaline, de-a lungul cărora magnetizarea maximă, de saturație, se atinge la valori diferite ale câmpului magnetic

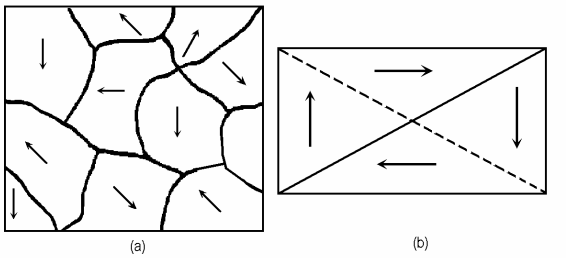


Fig.10.12. Reprezentarea schematică a domeniilor de magnetizare în substanțele policristaline (a) şi monocristaline (b).

extern H, aplicat după aceste direcții. Direcțiile cristaline [uvw], după care câmpul de magnetizare H are valori mici se numesc ***direcții de magnetizare uşoară***, iar cele după care H are valori mari se numesc ***direcții de magnetizare grea***. Aşa cum se poate

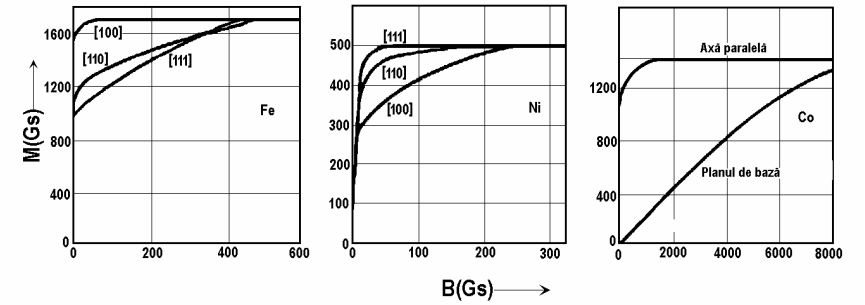


Fig.10.13. Curbele de magnetizare pentru monocristalele de Fe, Ni şi Co. Din curbele pentru Fe se vede că direcțiile [100] sunt direcții de magnetizare uşoară, iar direcțiile [111] sunt direcții de magnetizare puternică.

observa din figura (Fig.10.13), direcțiile [100] în Fe, [111] în Ni şi [0001] în Co sunt direcții de uşoară magnetizare, în timp ce direcțiile [110] sau [111] în Fe, [100] în Ni sunt direcții de magnetizare puternică. De exemplu, pentru o sferă dintr-un monocristal de Co, magnetizarea de saturație, după axa [0001], se obține la un câmp de $100\,Gs$, iar după o direcție perpendiculară pe aceasta, la un câmp de $2000\,Gs$. Acest fenomen este determinat de anizotropia magnetică, de forțele interne, denumite ***forțe de anizotropie***;

- magnetizarea feromagneticilor este însoțită de modificarea domeniului, a dimensiunii şi formei lui, adică are loc ***fenomenul de magnetostricțiune***;
- susceptivitatea feromagnetică χ poate atinge valori de ordinul a 10^6, iar dependența acesteia de câmpul magnetic exterior H ca şi de temperatura T este neliniară;

- magnetizarea M şi inducția magnetică B depind de câmpul magnetic exterior, adică $M,B = f(H)$. Această dependență reprezintă o curbă închisă, numită buclă de histerezis sau ciclul histerezis (Fig.10.14). Astfel, dacă se trasează graficul de variație a inducției magnetice B în funcție de intensitatea câmpului magnetic exterior H, aplicat unei substanțe feromagnetice, inițial nemagnetizată, se obține curba OA (Fig.10.14), numită curbă de primă magnetizare, până la valoarea de saturație a inducției magnetice B_s. După ce s-a atins saturația, prin scăderea intensității câmpului magnetic, inducția magnetică nu scade după curba AO, ci după curba ACD. Ca urmare, când H=0, valoarea lui B nu devine egală cu zero, ceea ce arată că substanța a rămas magnetizată. Valoarea OC a lui B se numeşte ***inducție magnetică remanentă*** şi se notează cu B_r. Pentru a demagnetiza substanța trebuie să i se aplice un câmp magnetic de sens opus. Valoarea OD a intensității

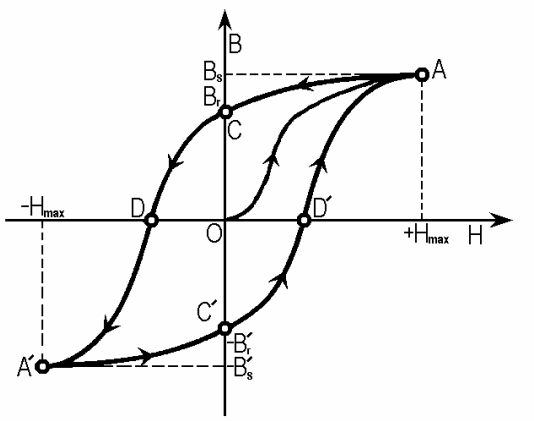


Fig.10.14. Curba de magnetizare (OA) şi bucla de histerezis (ACDA'C'D'A) la o substanță feromagnetică.

câmpului magnetic, notată cu $-H_c$, necesară demagnetizării substanței, se numeşte ***câmp coercitiv***. Dacă H creşte în continuare, în sens contrar, magnetizarea probei este opusă celei inițiale, crescând la început mai rapid, apoi mai lent, până la atingerea valorii de saturație $-B_s$. Scăzând apoi câmpul magnetic de la H_{max} la zero, inducția magnetică în probă scade la valoarea $-B_r$ şi apoi se anulează la o valoare a câmpului magnetic, egală cu H_c. În continuare inducția B creşte până la o valoare B_s, care se atinge pentru $H = H_{max}$. Curba închisă ACDA'C'D'A se numeşte ***curbă de histerezis***. Cunoaşterea acestei curbe prezintă interes din punct de vedere practic. În funcție de mărimea ciclului de histerezis, materialele magnetice se împart în:

- ***materiale magnetice moi***, care au un ciclu de histerezis mic, fiind utilizate la fabricarea miezurilor de transformator;

- ***materiale magnetice dure***, care se caracterizează prin valori ridicate ale inducţiei remanente şi câmpului coercitiv, fiind folosite la fabricarea magneţilor permanenţi.

- Spre deosebire de substanţele paramagnetice, unde saturaţia se atinge la temperaturi foarte mici şi câmpuri foarte mari, la corpurile feromagnetice saturaţia se obţine uşor chiar la temperatura camerei şi cu câmpuri magnetice relativ slabe;

- Comportarea magnetică a substanţelor feromagnetice depinde de tratamentele termice sau magnetice la care au fost supuse acestea anterior şi nu numai de valorile actuale ale câmpurilor magnetice.

B.NATURA FORŢELOR DE ORDONARE MAGNETICĂ.

Proprietăţile prezentate în paragraful anterior, precum şi altele care vor fi analizate ulterior, se explică pe baza ordonării magnetice care apare la substanţele feromagnetice. În esenţă, ele sunt o consecinţă directă a alinierii momentelor magnetice ale atomilor şi deci, înţelegerea lor se reduce la cunoaşterea tipului de interacţiune ce determină alinierea spontană a momentelor magnetice ale atomilor. Aşa cum se ştie, într-un cristal există două tipuri de interacţiuni fundamentale: electrice şi magnetice. Prin simple evaluări, ne putem convinge uşor că apariţia unei magnetizări spontane este rezultatul interacţiunilor electrice din reţea. Prin urmare, dacă am presupune că alinierea momentelor magnetice este cauzată de un câmp magnetic intern cristalului feromagnetic, a cărui inducţie efectivă o notăm cu B_{ef}, atunci energia de interacţiune a unui atom de moment magnetic μ cu acest câmp magnetic este de ordinul de mărime μB_{ef}. Când substanţa feromagnetică se află la temperatura Curie T_c, alinierea momentelor magnetice dispare, ceea ce înseamnă că energia de agitaţie termică $k_0 T_c$ devine egală cu cea de interacţiune magnetică, adică,

$$k_0 T_c = \mu B_{ef} . \qquad (10.6.1)$$

În cazul Fe şi Co temperatura Curie este de ordinul $T_c \cong 1000K$. Considerând valoarea momentului magnetic μ al unui atom de ordinul unui magneton Bohr-Procopiu, adică $\mu = \mu_{BP} = 9{,}27 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2$ şi luând constanta lui Boltzmann $k_0 = 1{,}36 \cdot 10^{-23}\ J/K$, din (10.6.1), pentru inducţia câmpului efectiv găsim $B_{ef} \cong 1{,}4 \cdot 10^3\ T$. Pe de altă parte, energia de interacţiune dintre doi dipoli magnetici poate fi calculată aproximativ cu expresia $\mu_0 \cdot \mu_{BP}^2 / a^3$, unde a este constanta reţelei cristaline. Această energie corespunde unui câmp magnetic de inducţie B_{dipol}, a cărui valoare rezultă din condiţia $\mu_0 \mu_{BP}^2 / a^3 \cong \mu_{BP} B_{dipol}$. Dacă, pentru constanta reţelei, considerăm valoarea $a = 1\mathring{A} = 10^{-10} m$, atunci se obţine, $B_{dipol} \cong 1{,}5\ T$. Din aceste evaluări rezultă că interacţiunea dipol-dipol este cu trei ordine de mărime mai mică decât cea magnetică considerată în (10.6.1). De aici rezultă că interacţiunea magnetică a atomilor din reţea poate explica ordonarea magnetică numai pentru substanţele a căror temperatură Curie ar fi de ordinul a $1K$, deoarece în acest caz din (10.6.1) rezultă $B_{ef} \cong 1{,}4\ T$. Cum în realitate acest lucru nu se întâmplă,

considerăm că singura interacțiune responsabilă de ordonarea magnetică este cea electrică. Mai departe să analizăm câteva teorii care au fost elaborate pe parcursul anilor tocmai pentru a explica magnetizarea de saturație.

1.APROXIMAȚIA CÂMPULUI MOLECULAR.

În anul 1907 Weiss propune un model simplu pentru explicarea magnetizării de saturație făcând următoarele ipoteze:

- în primul rând presupune că în substanța feromagnetică acționează, în afară de câmpul exterior, şi un câmp molecular intern foarte puternic, $\vec{H}_m$, care asigură orientarea paralelă a momentelor magnetice elementare în interiorul fiecărui domeniu magnetic. Acest câmp molecular intern, $\vec{H}_m$, este proporțional cu intensitatea de magnetizare spontană din probă, adică,

$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M}, \tag{10.6.2}$$

unde λ este constanta câmpului molecular a lui Weiss şi este independentă de H, M şi T. Câmpul molecular intern ia naştere ca urmare a structurii electronice cristaline a substanței. În absența câmpului magnetic, $H = 0$, magnetizarea rezultantă a probei este mică sau egală cu zero. Acest fapt, la prima vedere, vine în contradicție cu prima ipoteză;

- în al doilea rând, pentru a înlătura contradicția aparentă, Weiss introduce a doua ipoteză, conform căreia, la $H = 0$, starea avantajoasă energetic este starea pentru care corpul feromagnetic este divizat în domenii magnetice sau domenii Weiss, care diferă între ele ca volum, ca formă, ca valoare şi ca direcție a magnetizării şi că magnetizarea rezultantă a probei, care este suma vectorială a tuturor magnetizărilor domeniilor poate fi mică sau egală cu zero. Magnetizarea unui domeniu este egală chiar cu magnetizarea de saturație şi este proporțională cu volumul domeniului, iar magnetizarea este orientată după direcția de uşoară magnetizare.

Magnetizarea probei este rezultanta vectorială a suprapunerii câmpului exterior şi a câmpului molecular intern, adică,

$$\vec{B}_{ef} = \mu_0(\vec{H}_{ext} + \vec{H}_m) = \mu_0 \vec{H}_{ef}, \tag{10.6.3}$$

unde $\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_m$. Magnetizarea se măsoară în aceeaşi unitate de măsură ca şi câmpul magnetic, adică în A/m.

Mai departe să notăm cu N numărul momentelor magnetice elementare pe unitatea de volum. Magnetizarea medie a probei $\overline{M}$ se poate determina cu ajutorul aceleiaşi teorii a lui Langevin, care a fost prezentată în studiul paramagnetismului electronilor legați, adică,

$$\overline{M} = N\mu L(x);\ x = \frac{\mu\mu_0(H + \lambda\overline{M})}{k_0 T}, \tag{10.6.4}$$

unde $H = H_{ext}$, iar μ este momentul magnetic al particulei, ionului sau atomului ce formează rețeaua magnetică. Din a doua relație din (10.6.4), rezultă,

$$\overline{M} = \frac{k_0 T}{\mu\mu_0\lambda}\cdot x - \frac{H}{\lambda}. \qquad (10.6.5)$$

Dacă avem în vedere că magnetizarea de saturație a probei este $M_s = N\mu$, atunci, prin analogie cu (10.5.7), putem scrie,

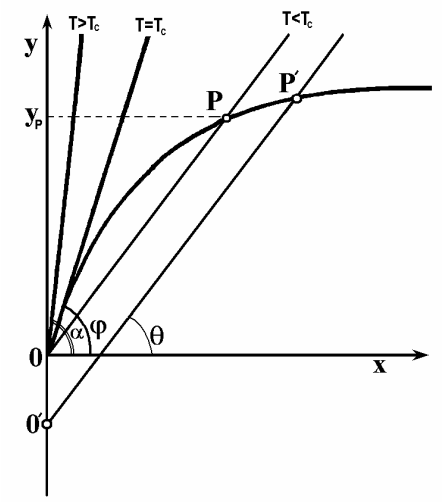


Fig.10.15. Reprezentarea schematică a metodei pentru determinarea magnetizării spontane la o temperatură dată. Magnetizarea spontană este dată de intersecția curbei $L(x)$ din (10.6.6) cu dreapta (10.6.9).

$$y = \frac{\overline{M}}{M_s} = L(x), \qquad (10.6.6)$$

iar dacă considerăm un mol de substanță, atunci relația (10.6.5) se poate scrie sub forma,

$$y = \frac{\overline{M}}{M_s} = \frac{k_0 T}{\mu_0\mu\lambda M_s}\cdot x - \frac{H}{\lambda M_s} = \frac{RT}{\mu_0\mu M_s^2}\cdot x - \frac{H}{\mu M_s}, \qquad (10.6.7)$$

unde s-a înlocuit $\mu N_A = M_s$ şi $k_0 = R/N_A$.

Mai departe, să rezolvăm ecuațiile (10.6.6) şi (10.6.7). Soluția grafică a acestui sistem este chiar punctul de intersecție al acestor două curbe (P sau P'), aşa cum se arată în figura 10.15. În continuare se pot considera diferite cazuri.

1). $T = 0\,K$. În acest caz din ecuația (10.6.6) avem curba pentru $L(x)$, iar din ecuația (10.6.7) avem dreapta $O'P'$. Punctul P' este soluția grafică a celor două ecuații. Aşa cum rezultă din (10.6.7), la $T = 0K$, segmentul OO' are valoarea,

$$OO' = -\frac{H}{\mu M_0}, \tag{10.6.8}$$

şi depinde de intensitatea câmpului magnetic exterior H. În aceste condiții, magnetizarea spontană este reprezentată prin punctul P'.

2). $H = 0$. Pe noi ne interesează magnetizarea spontană în absența câmpului magnetic extern ($H = 0$). În aceste condiții, din ecuația dreptei (10.6.6), rezultă,

$$y = \frac{RT}{\mu\mu_0 M_0^2} \cdot x. \tag{10.6.9}$$

Această dreaptă trece prin origine axelor de coordonate, O, iar magnetizarea spontană relativă va fi egală cu ordonata y_P (Fig.10.15).

Dacă temperatura creşte, atunci va creşte şi panta dreptei (10.6.9), astfel încât la o temperatură dată, T_c, ea va deveni tangentă în origine la curba $L(x)$. Funcția lui Langevin pentru $x << 1$ se dezvoltă în serie şi se poate aproxima prin,

$$L(x) \approx \frac{x}{3}. \tag{10.6.10}$$

Dacă $x \to \infty$, atunci $L(x) \to 1$. În primul caz avem de-a face cu câmpuri magnetice obişnuite şi temperaturi comparabile cu temperatura camerei, iar panta în origine la curba lui Langevin va fi dată de,

$$\frac{dL}{dx} \approx \frac{1}{3} = tg\theta_c = \frac{RT_c}{\mu_o \mu M_s^2}. \tag{10.6.11}$$

La temperaturi coborâte, când,

$$T < T_c = \frac{\mu_0 \mu M_s^2}{3R}, \tag{10.6.12}$$

magnetizarea substanței nu dispare chiar când câmpul magnetic exterior $H = 0$ şi substanța este feromagnetică. La temperaturi mai mari, când $T > T_c$, substanța trece în faza paramagnetică în care magnetizarea spontană dispare complet. Trecerea substanței din faza feromagnetică În faza paramagnetică are loc la temperatura Curie T_c, definită prin relația (10.6.12). Cele două ecuații, (10.6.6) şi (10.6.7), au soluții comune numai pentru $T < T_c$.

Pentru a caracteriza din punct de vedere magnetic o substanță este necesar să vedem cum depinde susceptivitatea ei magnetică de temperatură sau de alți factori. Aşa cum am văzut mai sus,

$$y = \frac{\overline{M}}{M_s} \cong \frac{x}{3} = \frac{\mu\mu_0 H_{ef}}{3k_0 T} = \frac{\mu\mu_0 H}{3k_0 T} + \frac{\mu\mu_0 \lambda \overline{M}}{3k_0 T}, \qquad (10.6.13)$$

de unde, pentru magnetizarea $\overline{M}$, rezultă expresia,

$$\overline{M} = \frac{\frac{\mu\mu_0 H M_s}{3k_0}}{T - \frac{\mu\mu_0 \lambda M_s}{3k_0}}. \qquad (10.6.14)$$

Pentru un mol de substanță, când $k_0 = R/N_A$ şi $M_s = \mu N_A$, magnetizarea va fi,

$$\overline{M} = \frac{\frac{\mu_0 M_s^2}{3R} H}{T - \frac{\mu_0 \lambda M_s^2}{3R}}, \qquad (10.6.15)$$

iar pentru susceptivitatea magnetică, χ, având în vedere relațiile (10.6.15) şi (10.6.12), se obține legea Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{\overline{M}}{H} = \frac{C}{T - T_c}, \qquad (10.6.16)$$

unde $C = \frac{\mu_0 M_s^2}{3R}$ este o constantă, iar $T_c = \frac{\mu_0 \lambda M_s^2}{3R} = \lambda C$. Relație (10.6.16) este valabilă pentru $T > T_c$, adică pentru substanțele feromagnetice care au trecut în faza paramagnetică.

Cu cât temperatura T este mai coborâtă ($T << T_c$), cu atât şi valoarea câmpului magnetic extern, H_{ext}, la care se obține magnetizarea de saturație, M_s, va fi mai mică, adică alinierea totală a magnetizărilor domeniilor după direcția câmpului magnetic exterior, se va obține la câmpuri slabe.

În locul funcției $L(x)$ din (10.6.4) se poate folosi funcția Brillouin $B_J(x)$ din (10.5.32), unde acum $x = gJ\mu_{BP}\mu_0 H/k_0 T$. Dacă $x << 1$, atunci putem scrie,

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} \cdot x \quad \text{şi} \quad M_s = NgJ\mu_{BP}. \tag{10.6.17}$$

În acest caz, panta tangentei la curba $B_J(x)$ va fi,

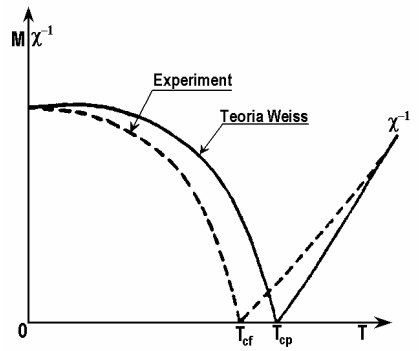


Fig.10.16. Reprezentarea schematică a mărimilor M şi $1/\chi$ în funcție de temperatură.

$$\frac{\partial B(x)}{\partial x} = tg\theta_1 = \frac{J+1}{3J}. \tag{10.6.18}$$

În figura 10.16 este reprezentată schematic dependența magnetizării M şi a lui $1/\chi$ în funcție de temperatură. De aici se poate observa că valoarea experimentală a temperaturii critice, la care are loc tranziția fero-para, diferă de valoarea teoretică, determinată din teoria Weiss. Din compararea curbelor teoretice (curbele pline) cu cele experimentale (curbele întrerupte) se poate constata că teoria dă o descriere calitativă bună a acestei dependențe dacă se consideră $J = 1/2$ şi $g = 2$, ceea ce arată că purtătorii de bază ai feromagnetismului sunt spinii electronici.

Deoarece feromagnetismul este determinat de momentele magnetice de spin ($J = 1/2$ şi $g = 2$), din (10.6.18) rezultă că,

$$tg\theta_1 = 1 = \frac{RT_{cf}}{\mu\mu_0 M_s^2},$$

de unde rezultă,

$$T_{cf} = \frac{\mu_0 \mu M_s^2}{R} < T_{cp}, \tag{10.6.19}$$

unde T_{cf} este temperatura critică a substanței feromagnetice, iar T_{cp} este temperatura în cazul măsurării lui $1/\chi$ în funcție de temperatură. Experimental, pentru fier se găseşte $T_{cf} = 1393\ K$, când $M = 0$ şi $T_{cp} = 1043\ K$, când $1/\chi = 0$. Trecerea de la faza feromagnetică la faza paramagnetică se face lent în intervalul de temperaturi $T_{cf} - T_{cp}$. Deosebirea dintre T_{cf} şi T_{cp} ca valoare apare din cauza efectului de acțiune la mică distanță, care în teoria câmpului molecular a lui Weiss nu este luat în considerație. Pentru $T < T_{cf}$ substanța se află în stare feromagnetică, iar pentru $T > T_{cp}$ trece în starea paramagnetică.

2. TEORIA CUANTICĂ A MAGNETIZĂRII DE SATURAȚIE.

Teoria lui Weiss este pur fenomenologică şi nu dezvăluie natura fizică a câmpului molecular $H_m = 10^9\ A/m$. Enigma feromagnetismului a putut fi rezolvată numai de mecanica cuantică, în cadrul căreia se prezice existența unei dependențe a energiei electrostatice a unui sistem de electroni, de magnetizarea acestuia, dependență care este o consecință a principiului lui Pauli. Prin experiențele cu privire la efectul giromagnetic se stabilise destul de clar că purtătorii de moment magnetic sunt electronii, particule care au spin. De aici decurge că feromagnetismul acestor substanțe este o formă „mai specială" de paramagnetism de spin, care ar putea fi înțeleasă dacă se ține cont de interacțiunea dintre electroni. Ca urmare a acestui fapt, inițial s-a emis ideea că proprietățile paramagnetice ale substanțelor nu sunt absolut generale şi că, în cazul în care între electroni există o interacțiune electrostatică, dependența energiei acestora de magnetizare poate căpăta un caracter diametral opus, făcând ca starea mai avantajoasă din punct de vedere energetic să fie starea magnetizată. Din acest punct de vedere, mai întâi Frenkel (1928), iar apoi Heisenberg (1928), au dat prima formulare matematică a acestei idei, folosind un model de schimb destul de rudimentar în care toată dependența – datorată principiului lui Pauli – a energiei electronice a cristalului de magnetizarea acestuia se manifestă prin intermediul energiei de schimb. Evident, dacă sunt luate în considerare numai procesele de schimb şi se renunță la calcul exact al spectrului energetic nu se pot obține rezultate cantitative cât de cât exacte. Însă sub aspect calitativ, feromagnetismul a căpătat a explicare de principiu, mai consistentă. Din acest punct de vedere, principala reuşită a constat în aceea că s-a obținut ordinul de mărime corect al mărimii energiei de schimb.

În teoria cuantică a feromagnetismului se folosesc, în principal, două moduri de abordare a acestei probleme. Unul din ele a fost propus de Frenkel şi porneşte de la modelul gazului Fermi al electronilor de conducție colectivizați din metale, în care se ține seama de interacțiunea de schimb dintre aceşti electroni. În cadrul teoriei se stabileşte în ce condiții acest cuplaj dintre electroni face ca starea cu magnetizare spontană să fie mai avantajoasă, în pofida faptului că, din cauza cuplajului de schimb, energia cinetică a electronilor creşte. Această orientare de principiu a fost dezvoltată în mai multe lucrări ulterioare.

În mod firesc, ***modelul electronilor colectivizați*** este adecvat îndeosebi pentru explicarea proprietăților magnetice ale metalelor (şi ale aliajelor acestora), care au un moment magnetic spontan cauzat de spinii electronilor din păturile d incomplete ale învelişului atomic. Pentru descrierea feromagnetismului metalelor din grupa pământurilor rare (şi ale aliajelor acestora), care au pături $4f$ incomplete, precum şi al întregului ansamblu de substanțe feromagnetice nemetalice, mai firesc este

cel de al doilea mod de abordare, datorat lui Heisenberg, în care se presupune că momentele atomice care formează structura ordonată fero- sau antiferomagnetică sunt localizate în vecinătatea nodurilor rețelei cristaline. Această orientare a fost apoi dezvoltată în mei multe lucrări ulterioare.

În afară de modelele menționate – modelul electronilor colectivizați şi modelul electronilor localizați, a fost elaborat şi un model intermediar în care se ține seama de posibilitatea coexistenței, în densitatea de spin a sistemului electronic al atomului, a unei componente localizate şi a uneia delocalizate. Toate cele trei modele sunt sistematizate, în detaliu, în mai multe lucrări*).

În cele ce urmează, ne vom ocupa de o formă simplă a modelului de schimb al unui cristal feromagnetic cu momente localizate, pe care o vom prezenta într-o formulare apropiată de cea folosită în primele lucrări ale lui Frenkel şi Heisenberg.

Aşa cum se ştie, Frenkel şi Heisenberg au arătat că interacțiunea electrică dintre doi atomi vecini apare numai atunci când norii lor electronici se întrepătrund. Energia corespunzătoare acestei interacțiuni cuprinde o parte ce nu depinde de orientarea spinilor electronilor celor doi atomi şi o altă parte care depinde. Partea de energie coulombiană a interacțiunii, care depinde de orientarea spinilor electronilor se numeşte ***energie de schimb***. Ea conduce la valori diferite pentru energiile a doi electroni cu spinii paraleli şi respectiv, antiparaleli. Energia de schimb, pentru doi atomi vecini, are următoarea expresie,

$$W_s = -2I(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) = -2IS_1S_2 \cos\varphi , \qquad (10.6.20)$$

unde $\vec{S}_1$ şi $\vec{S}_2$ sunt spinii totali ai celor doi atomi, φ este unghiul dintre spini, iar I este un parametru, care se numeşte ***integrală de schimb***. Dacă $I > 0$, atunci valoarea minimă pentru energia de schimb se obține când $\varphi = 0$, adică pentru orientarea paralelă a spinilor celor doi atomi. Dacă $I < 0$, atunci energia de schimb va avea valoarea minimă dacă $\varphi = 180^o$, adică pentru orientarea antiparalelă a spinilor. Prima situație corespunde feromagnetismului, iar cea de a doua antiferomagnetismului. Această explicație, bazată pe energia de schimb, rezultă din legile teoriei cuantice, adică presupunând că interacțiunea dintre atomii vecini are un caracter cuantic.

În figura 10.17 este prezentată schematic dependența integralei de schimb I în funcție de raportul dintre constanta a_0 a rețelei cristaline şi diametrul d al orbitelor electronilor din pătura $3d$ pentru atomii metalelor de tranziție din grupa fierului. Se poate observa că pentru $a_0/d > 1{,}5$ integrala de schimb este pozitivă, iar pentru $a_o/d < 1{,}5$ este negativă. Prin urmare, conform celor arătate mai sus, rezultă că dintre toate metalele de tranziție din grupa fierului, numai Fe (faza α), Co şi Ni vor prezenta feromagnetism. Manganul, cromul şi alte elemente din această grupă şi Fe (faza γ) nu sunt feromagnetice. Dacă însă constanta rețelei cristaline a manganului se măreşte până ce raportul a_o/d depăşeşte valoarea $1{,}5$ atunci este de aşteptat ca el să devină feromagnetic. Astfel, dacă se introduce în mangan o cantitate mică de azot, acesta determină creşterea constantei rețelei cristaline şi apariția feromagnetismului. De asemenea, sunt feromagnetice şi o serie de aliaje cum ar fi $Mn-Cu-Al$ (aliajul Heusler), precum şi compuşii $MnSb$, $MnBi$, etc., unde atomii de mangan se află la distanțe mai mari decât în rețeaua de mangan pur. Prin urmare, prezența unor pături electronice interne incomplete şi semnul pozitiv al

*) **S. V. Vonsovski, Magnetismul, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.**
) **E. Burzo, Fizica fenomenelor magnetice, Vol. I şi Vol. II, Editura Academiei, 1979.

integralei de schimb sunt condiţii ce determină orientarea paralelă a spinilor şi deci apariţia feromagnetismului.

C.STRUCTURA DE DOMENII MAGNETICE.

La temperaturi mai mici decât temperatura Curie ($T < T_c$), toate momentele de spin din straturile electronice incomplete d sau f sunt aliniate paralel unele în raport cu altele. Prin urmare,

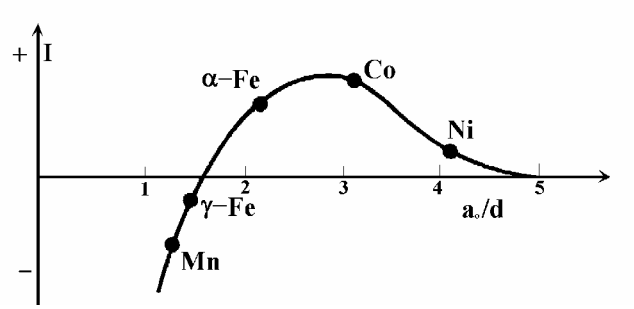


Fig.10.17. Reprezentarea schematică a integralei de schimb I în funcţie de raportul dintre constanta a_0 a reţelei cristaline şi diametrul d al orbitelor electronilor din pătura $3d$ pentru atomii metalelor de tranziţie.

magnetizarea probei ar trebui să fie apropiată de magnetizarea de saturaţie M_s . Experimental se constată însă că magnetizarea unei probe feromagnetice este fie foarte mică, fie nulă. Dacă proba se introduce într-un câmp magnetic H , atunci magnetizarea substanţei creşte şi chiar la intensităţi mici

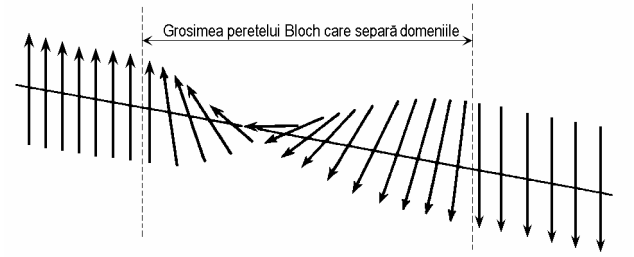


Fig.10.18. Structura peretelui Bloch care separă domeniile. În fier grosimea regiunii de tranziţie este de aproximativ 300 constante ale reţelei.

ale lui H , magnetizarea poate atinge valoarea de saturaţie M_s . Explicaţia fenomenologică a fost dată de Weiss, care a introdus ipoteza existenţei domeniilor magnetice. Remarcăm faptul că existenţa acestor domenii a fost fundamentată teoretic de Landau şi Lifschitz, iar apoi au fost puse în evidenţă experimental. În acest scop este necesar ca suprafaţa unei probe feromagnetice să fie polizată electrochimic astfel încât să arate ca o oglindă. Pe această suprafaţă se depune cu o pipetă o soluţie coloidală de pudră fină din material feromagnetic. Cu ajutorul unui microscop optic se

observvă figurile formate pe această suprafață. Particulele coloidale se concentrează de-a lungul liniilor ce formează granițele domeniilor magnetice. Pentru evidențierea structurii de domenii se poate utiliza fie efectul Faradey, care constă în rotația planului de polarizare al luminii ce străbate un material magnetic transparent sau efectul Kerr.

Cauza divizării corpurilor feromagnetice în domenii magnetice constă în faptul că o astfel de divizare conduce la micşorarea energiei polilor magnetici ai probei, care apar la suprafața acestor probe. Calculul energiei magnetostatice arată că aceasta este proporțională cu grosimea domeniului. De aici rezultă că energia magnetostatică este cu atât mai mică cu cât dimensiunea domeniului este mai mică. În acelaşi timp, cu creşterea numărului de domenii, va creşte şi suprafața totală a pereților de domenii, ceea ce va conduce la creşterea energiei magnetice totale. Prin urmare, procesul divizării în domenii magnetice a probei este limitat de valoarea energiei magnetice minime totale W. Procesul de divizare a probei în domenii magnetice încetează în momentul în care energia necesară formării noilor domenii este mai mare decât valoarea energiei cu care scade energia magnetostatică în acest proces de divizare. Cu cât este mai mare numărul domeniilor, cu atât este mai mică energia magnetică în exteriorul probei feromagnetice, dar cu atât este mai mare energia necesară pentru stabilirea pereților de domeniu.

Cauza formării pereților de domenii se află în bilanțul dintre energia de schimb W_s şi energia anizotropiei magnetocristaline W_c. Forțele de schimb tind să mențină momentele magnetice ale atomilor vecini i, j cu orientarea paralelă ($\uparrow\uparrow$). În schimb, forțele cauzate de anizotropia magnetocristalină, tind să micşoreze grosimea peretelui dintre domeniile magnetice vecine, deoarece în grosimea lui are loc rotația vectorului magnetizării de la direcția de uşoară magnetizare la o altă direcție şi deci la creşterea energiei magnetocristaline. Astfel, ca urmare a celor două procese, care se dezvoltă în sensuri opuse, rezultă o grosime critică a peretelui de domenii d_{cr}. Procesul divizării în domenii magnetice încetează numai atunci când energia totală a probei atinge valoarea minimă.

Stratul de tranziție, care separă domeniile adiacente de magnetizare în direcții diferite, mai poartă denumirea de perete Bloch (Fig.10.18). Schimbarea completă a direcției spinilor între domenii nu se produce printr-un salt discontinuu prin traversarea unui singur plan atomic ci are loc gradat peste mai multe plane atomice (Fig.10.18). Dipolii magnetici în interiorul peretelui de domeniu trec de la orientarea, să zicem „în sus” ($\uparrow$), la orientarea complet opusă, „în jos” ($\downarrow$). Mărimea dipolilor magnetici în acest proces de orientare nu se modifică. Cum se explică că acest proces are loc în salturi şi nu continuu ? Forțele de anizotropie, care mențin dipolii „în sus” sunt foarte mari, iar pentru schimbarea orientării dipolilor în poziția „în jos” este necesară o energie mare. Să presupunem că sensul „în sus” este o direcție de uşoară magnetizare, atunci sensul „în jos” trebuie să fie, de asemenea, o direcție de uşoară magnetizare. Trebuie să admitem că majoritatea sensurilor intermediare de orientare a magnetizării nu sunt avantajoase energetic în raport cu forțele de anizotropie magnetică. Prin urmare, grosimea pereților de domenii într-un material feromagnetic dat va depinde de raportul dintre forțele de aliniere a dipolilor magnetici (energia de schimb W_s) şi forțele de anizotropie. Dacă anizotropia este mică, atunci această tranziție de la o orientare la alta va fi lentă, iar pereții de domenii vor fi groşi ($\cong 10\,\mu m$). În schimb, dacă forțele de anizotropie sunt mari, atunci pereții de domenii se micşorează până la $0{,}3\mu m$. Dacă vectorul de magnetizare $\vec{M}$ se roteşte treptat în interiorul peretelui de grosime d, adică se roteşte pe un interval de mai multe constante atomice, astfel ca doi spini vecini să facă între ei un unghi φ mic, atunci energia de

schimb în interiorul peretelui va fi cu mult mai mică decât energia de schimb corespunzătoare spinilor vecini antiparaleli. În acest caz, energia liberă stocată în peretele de domeniu va fi minimă.

Prin urmare, datorită acțiunii opuse a forțelor de schimb şi de anizotropie magnetică se obține un perete de o grosime dată d. Dacă presupunem că rotația spinilor de la un sens la sensul contrar se face în N plane cristaline, atunci unghiul dintre două plane vecine va fi egal cu π/N şi cum acest unghi este mic, putem exprima cosinusul din expresia generală (10.6.20) a energiei de schimb astfel,

$$\cos\varphi \approx 1-\frac{1}{2}\cdot\varphi^2 \; ; \quad \varphi = \pi/N . \tag{10.6.21}$$

Rotația totală a spinului cu 180^0 se efectuează după N intervale şi deci variația de energie după un interval va fi,

$$\Delta w_s = [-2IS^2\cos\varphi + (2IS^2)] = -2IS^2(1-\frac{1}{2}\varphi^2) + 2IS^2 = IS^2\cdot\frac{\pi^2}{N^2}, \tag{10.6.22}$$

şi reprezintă energia de schimb între doi spini care fac între ei un unghi mic φ. Dacă a este constanta rețelei cristaline de-a lungul direcției perpendiculare pe peretele de domeniu, atunci numărul spinilor a căror direcție se modifică în peretele de domeniu cu grosimea d va fi egal cu,

$$N = d/a , \tag{10.6.23}$$

şi deci,

$$\varphi = \pi/N = a\pi/d \tag{10.6.24}$$

Numărul total al spinilor pe unitatea de suprafața va fi egal cu $1/a^2$ şi cum într-un perete cu grosimea d sunt d/a, rezultă că variația de energia de schimb, raportată la unitatea de suprafață, va fi egală cu,

$$\Delta W_s = \Delta w_s \cdot N \cdot \frac{1}{a^2} = IS^2\cdot\frac{\pi^2}{ad} . \tag{10.6.25}$$

Din această relație se poate observa că ΔW_s scade odată cu creşterea lui d.

Pe de altă parte, energia specifică de anizotropie, ΔW_a, este proporțională cu constanta de anizotropie k_1 şi cu grosimea d, adică,

$$\Delta W_a = \beta k_1 d , \tag{10.6.26}$$

unde $\beta < 1$ este un coeficient care ține cont de faptul că nu toți vectorii de magnetizare din interiorul peretelui de domeniu sunt orientați după direcția de cea mai grea magnetizare. Energia totală a peretelui de domeniu pe unitatea de suprafață este egală cu,

$$\Delta W = \Delta W_s + \Delta W_a = IS^2 \cdot \frac{\pi^2}{ad} + \beta k_1 d \,. \tag{10.6.27}$$

Pentru a găsi dimensiunea critică a peretelui, d_c, derivăm ΔW în raport cu d şi anulăm această derivată, adică,

$$\frac{\partial \Delta W}{\partial d} = -IS^2 \frac{\pi^2}{ad_c^2} + \beta k_1 = 0 \,, \tag{10.6.28}$$

de unde rezultă grosimea critică,

$$d_c = \pi S \sqrt{I/(\beta k_1 a)} \,. \tag{10.6.29}$$

Astfel, dacă înlocuim pe d_c în (10.6.27), pentru energia specifică a peretelui, se obține expresia,

$$\Delta W_{cs} = 2\pi S \sqrt{I\beta k_1 / a} \,. \tag{10.6.30}$$

Un calcul aproximativ*), care admite că energia de schimb $IS^2 = k_0 T_c$, adică IS^2 este egal cu energia termică la temperatura Curie, dă pentru d_c şi ΔW_{cs} din (10.6.29) şi respectiv (10.6.30), expresiile,

$$d_c = \pi \sqrt{k_0 T/(\beta k_1 a)} \quad \text{şi} \quad \Delta W_{cs} = 2\pi \sqrt{k_0 T \beta k_1 a} \,. \tag{10.6.31}$$

Dacă $\beta = 1$ şi $T_c = 10^3 K$, $k_1 = 10^4 J/m^3$ şi pentru fier $a = 2{,}86 \cdot 10^{-10} m$, atunci se obține $N = d/a \approx 300$ şi $\Delta W_{cs} \approx 2 \cdot 10^{-3} J/m^2$. Din expresia lui d_c din (10.6.31) se poate observa că grosimea peretelui este cu atât mai mică cu cât energia de anizotropie $(\beta k_1 a)$ este mai mare.

Aşa cum s-a arătat mai sus, energia de anizotropie magnetică a fost introdusă în urma constatării experimentale că relația de legătură între intensitatea de magnetizare la saturație M_s a unei probe şi intensitatea câmpului magnetic aplicat, H, depinde, în cazul monocristalelor feromagnetice, de direcția magnetizării cristalului. Referindu-ne la cazul fierului, constatăm că pentru a produce saturația pe direcția $[111]$ este necesar un câmp magnetic mult mai intens decât cel de pe direcția $[100]$. Diferența dintre energia magnetică necesară pentru a produce saturația pe direcția de grea magnetizare şi cea de uşoară magnetizare se numeşte energie de anizotropie.

*) C. Kittel, Introducere în fizica solidului, Editura tehnică, Bucureşti, p.601, 1971.

Există mai multe surse microscopice ale anizotropiei magnetocristalografice. Prima dintre acestea o constituie interacţiunea câmpului electric cristalin (intern) cu momentele magnetice ale atomilor (ionilor). Aceasta constituie aşa numitul ***mecanism de anizotropie uni-ionică*** şi este bine studiat în cazul substanţelor fero- sau ferimagnetice. Studiile arată că în astfel de substanţe câmpul electric produce o „îngheţare" a momentelor magnetice orbitale ale atomilor. La aplicarea unui câmp magnetic exterior, magnetizarea unor probe se realizează numai prin orientarea momentelor magnetice de spin ale atomilor. Trebuie subliniat însă că acţiunea câmpului cristalin se transmite momentelor de spin prin intermediul interacţiunii spin-orbită. Deoarece acest câmp este anizotrop, rezultă că şi acţiunea sa va fi anizotropă. Câmpul magnetic exterior aplicat substanţei va roti momentele de spin învingând acţiunea anizotropă a câmpului cristalin. Pentru a calcula energia de anizotropie a întregului cristal trebuie să se înmulţească energia de anizotropie a unui ion cu numărul ionilor magnetici din cristal. De aici şi denumirea de energie de anizotropie uni-ionică dată acestui mecanism.

A doua sursă o constituie anizotropia interacţiunii de schimb. Studiile experimentale arată că, în cazul substanţelor a căror atomi au moment cinetic orbital nul, interacţiunea de schimb este izotropă. La substanţele a căror atomi au un moment cinetic nenul, în expresia interacţiunii de schimb apare un termen suplimentar, care este anizotrop în raport cu axele cristalografice. Anizotropia se explică prin aceea că în cazul atomilor cu moment cinetic nenul norii electronici sunt nesferici. Intersecţia norilor atomilor vecini se va realiza pe anumite direcţii în raport cu axele cristalului şi deci va apare o anizotropie a energiei interacţiunii de schimb.

A treia sursă o constituie interacţiunea magnetică dipol-dipol a ionilor din reţea. Calculele arată că energia de anizotropie dipol-dipol este mică în majoritatea substanţelor magnetice. Ea are valori însemnate la acele substanţe la care momentul magnetic este mare.

Trebuie remarcat faptul că în substanţele cu ordonare magnetică, pe lângă anizotropia magnetocristalină, apare şi ***anizotropia magnetoelastică***, care constă în aceea că, la schimbarea stării de magnetizare a unei substanţe magnetice, apare o modificare a dimensiunilor ei. Starea de magnetizare se poate schimba modificând temperatura, presiunea sau câmpul magnetic aplicat substanţei respective. Din punct de vedere practic cea mai mare importanţă o prezintă magnetostricţiunea determinată de acţiunea câmpului magnetic. Deformarea prin magnetostricţiune în câmpul magnetic se caracterizează prin constanta de magnetostricţiune γ, definită ca raportul dintre mărimea dl a deformării corpului sub acţiunea câmpului magnetic extern aplicat şi lungimea sa iniţială l (ambele măsurate pe direcţia câmpului),

$$\gamma = \frac{dl}{l}. \qquad (10.6.32)$$

valoarea acestei constante depinde de intensitatea câmpului magnetic exterior, atingând o valoare maximă pentru o anumită valoare a intensităţii, numită constantă de magnetostricţiune la saturaţie (γ_s). Magnetostricţiunea depinde şi de direcţiile cristalografice considerate în cristal, aşa cum se poate observa din figura 10.19.

Aşa cum s-a arătat deja, magnetostricţiunea determină o anizotropie magnetică, care se adaugă la anizotropia magnetocristalografică. Explicaţia apariţiei anizotropiei magnetoelastice constă în următoarele. Dacă asupra unui cristal feromagnetic se aplică o tensiune mecanică şi dacă acesta are o magnetostricţiune pozitivă ($\gamma > 0$), atunci vectorul intensităţii de magnetizare la saturaţie este orientat în direcţia tensiunii mecanice şi în această poziţie este stabil. Din contră, în materialele

feromagnetice pentru care $\gamma < 0$, poziția stabilă a vectorului de magnetizare se află într-un plan perpendicular pe direcția tensiunii mecanice. Astfel, tensiunile mecanice determină o anizotropie magnetică în materialele magnetice. Această anizotropie poate fi cauzată atât de tensiuni mecanice

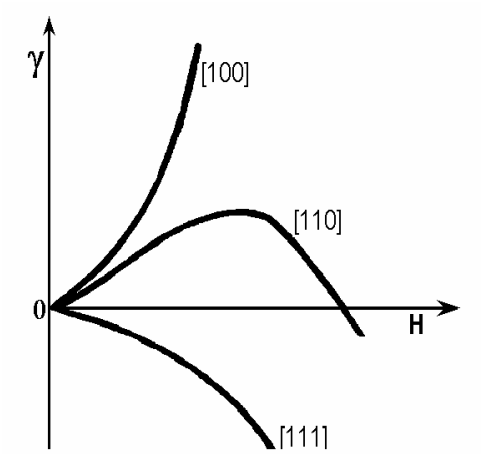


Fig.10.19. Reprezentarea schematică a coeficientului de magnetostricțiune în funcție de intensitatea câmpului magnetic, orientat pe diferite direcții cristalografice la cristalul de fier.

externe cât şi de tensiuni interne din materialul respectiv.

În încheierea acestui paragraf remarcăm faptul că structura pereților de domenii depinde de defectele structurale, impurități, dislocații, vacanțe, iar pereții de domenii nu mai sunt suprafețe plane, aşa cum am admis mai sus, ci suprafețe ondulate.

D.MECANISMUL MAGNETIZĂRII SUBSTANȚELOR.

O caracteristică importantă a corpurilor feromagnetice constă în bucla de histerezis magnetic, ce rezultă din studiul dependenței magnetizării $\vec{M}$ sau a inducției magnetice $\vec{B}$ în funcție de câmpul magnetic exterior $\vec{H}$. Această dependență, aşa cum vom vedea în continuare, nu este univocă, adică unei aceleiaşi valori a câmpului magnetic $\vec{H}$, la creşterea lui sau micşorarea lui, nu-i corespunde o aceeaşi valoare $\vec{M}$, respectiv $\vec{B}$ (Fig.10.14). Pentru a efectua studiul dependenței lui M sau B de H, este necesar ca proba să fie mai întâi demagnetizată. În acest scop se procedează astfel: proba feromagnetică se introduce în interiorul unei bobine, alimentate cu un curent variabil, în care intensitatea acestuia se micşorează în trepte, până la valoarea zero. Astfel, substanța feromagnetică este supusă unei demagnetizări repetate, pentru fiecare valoare a curentului, având o anumită buclă histerezis, până când suprafața ei devine un punct, fenomen care se poate observa pe ecranul unui osciloscop catodic.

În figura 10.20 este ilustrată curba de primă magnetizare a unei substanțe feromagnetice, unde se poate observa o dependență neliniară a intensității de magnetizare în funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat. Pentru a înțelege mecanismul de magnetizare să considerăm un cristal feromagnetic de volum mic, care este format din patru domenii. Inițial magnetizările acestor domenii sunt orientate astfel încât cristalul ca întreg are o magnetizare nulă (Fig.10.20a). Procesul de

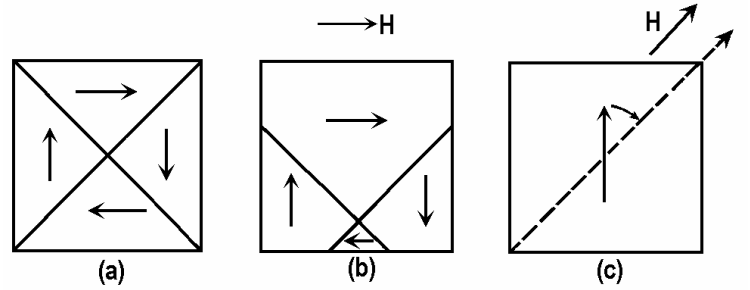


Fig.10.20. Reprezentarea schematică a procesului de magnetizare a unui cristal feromagnetic format din patru domenii: (a) - starea demagnetizată; (b)- deplasarea pereților; (c) - rotirea magnetizării spontane.

magnetizare a unei substanțe feromagnetice constă din următoarele etape:

-***Deplasarea pereților domeniilor***. Inițial, când câmpul magnetic este slab, domeniile orientate pe direcția câmpului magnetic aplicat cresc în volum prin deplasarea pereților (Fig.10.20b),

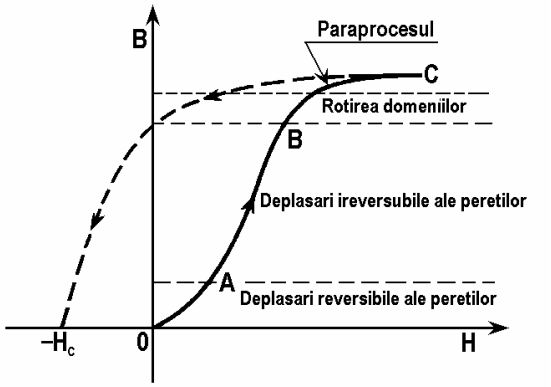


Fig.10.21. Curba de magnetizare tipică a unui feromagnet cu magnetizare nulă, unde sunt indicate principalele fenomene fizice în procesul de primă magnetizare.

iar magnetizarea M creşte, aşa cum se poate observa din figura 10.21;

-Rotirea magnetizării spontane (Fig.10.20c). Odată cu creşterea intensității câmpului magnetic, magnetizarea corpului creşte pe seama rotirii vectorului de magnetizare $\vec{M}$ până ce ajunge paralel cu direcția câmpului. În această etapă procesul de magnetizare se produce mult mai

lent decât în etapa anterioară şi încetează în momentul când M devine paralel cu H. În acest moment magnetizarea atinge saturația tehnică, situație în care $M = M_s$;

-***Paraprocesul***. Dacă intensitatea câmpului magnetic creşte în continuare, până la valori mari ale intensității, atunci se constată o creştere foarte lentă a magnetizării. Această creştere este cauzată de faptul că la orice temperatură diferită de $0\,K$, nu toate momentele magnetice atomice dintr-un domeniu sunt orientate paralel între ele. Mişcarea de agitație termică tinde să orienteze arbitrar unele momente magnetice. În câmpuri foarte intense şi aceste momente se orientează paralel cu câmpul magnetic extern, ceea ce explică creşterea magnetizării în decursul paraprocesului. În figura 10.21 sunt ilustrate principalele procese de magnetizare.

În cazul materialelor magnetice folosite în tehnică rolul determinant îl joacă numai primele două etape ale procesului de magnetizare. Prezența tensiunilor mecanice interne cât şi a defectelor structurale joacă un rol important în procesul de deplasare a pereților. Pentru câmpuri magnetice intense, aplicate unui material feromagnetic, se produce o deplasare în salturi a pereților domeniilor, datorită impurităților sau defectelor structurale prezente în cristal. Aceste salturi sunt însoțite de apariția unor unde sonore ce se propagă în cristal şi care transportă energie ce se transformă în căldură. Prin urmare, comportarea materialelor feromagnetice este determinată în mare măsură de uşurința cu care pereții Bloch se deplasează în cristale. Atât mărimea câmpului coercitiv cât şi forma caracteristicii de histerezis reflectă măsura în care în cristal apar cauze ce se opun deplasării pereților de domenii la aplicarea câmpului magnetic extern. Câmpul coercitiv H_c este câmpul care deplasează pereții domeniilor către maximul energiei magnetice, în timp ce pierderea de energie prin histerezis corespunde degajării de căldură în decursul salturilor pereților de la un maxim la altul. Pentru a obține o valoare mare a câmpului coercitiv este necesar să se realizeze materiale cu o densitate mare a defectelor structurale, care să împiedice deplasarea pereților. Acelaşi lucru se poate obține la probele cu structuri eterogene sau disperse. În astfel de structuri nu au loc deplasări ale pereților domeniilor şi magnetizarea se realizează pe baza procesului de rotire a magnetizării spontane. Materialele pentru care câmpul coercitiv are valori mari se numesc materiale magnetice dure. Pe de altă parte, materialele magnetice moi, care au valori mici ale câmpului coercitiv şi permeabilități de valori mari, sunt materiale de înaltă puritate şi bine călite. Ele trebuie tratate termic pentru a înlătura defectele structurale care pot împiedica deplasarea pereților de domenii.

Tabelul 10.3. Materiale magnetice moi.

Denumirea materialului	Compoziția chimică	μ	$B_{sat}(T)$	$H_c(A/m)$	$\rho(\Omega\cdot m)$
Fier	99,9%Fe	$5\cdot10^3$	2,15	80,0	$1{,}0\cdot10^{-7}$
Aliaj Fe-Si	96,7%Fe; 3,3%Si	10^4	2,00	16,0	$6{,}0\cdot10^{-7}$
78% Permalloy	78%Ni; 22%Fe	10^5	1,00	4,0	$1{,}6\cdot10^{-7}$
Supermalloy	79%Ni; 5%Mo;16Fe	$8\cdot10^5$	0,80	0.3	$6{,}0\cdot10^{-7}$

Aşa cum am văzut mai sus, întregul ciclu de magnetizare, când câmpul magnetic H variază de la H_{sat} la $-H_{sat}$, descrie o buclă de histerezis (Fig.10.14). Suprafața acestei bucle este proporțională

cu pierderile magnetice în proba dată. Energia înmagazinată de corp într-un ciclu este dată de integrala,

$$W = \int_0^{M_s} BdM , \qquad (10.6.33)$$

unde limita superioară poate fi M_s sau o valoare mai mică. Bucla de histerezis, trasată între valorile de saturație ale câmpului magnetic exterior, H_{sat} şi $-H_{sat}$, reprezintă o caracteristică fundamentală a materialelor feromagnetice, deoarece cu ajutorul ei putem cunoaşte mărimile de bază: M_s - magnetizarea de saturație, M_r - magnetizarea remanentă, H_c - câmpul magnetic coercitiv şi pierderile de energie magnetică în materialul magnetic dat. Dacă $H < H_{sat}$ se va obține o curbă histerezis de suprafața mai mică.

Prin magnetizări succesive (în câmpuri magnetice sinusoidale), proba se va încălzi cu atât mai puternic cu cât suprafața buclei este mai mare. Subliniem faptul că, după forma şi suprafața buclei de histerezis, materialele feromagnetice pot fi clasificate în materiale magnetice moi şi materiale magnetice dure. În grupa materialelor magnetice moi intră cele pentru care câmpul magnetic coercitiv H_c este mic, mai exact au câmpul coercitiv $H_c < 800 A/m$, iar în grupa materialelor magnetice dure intră materialele pentru care $H_c > 4000 A/m$.

La construirea miezurilor de transformator se folosesc materiale magnetice moi, care au un histerezis slab şi permeabilitate magnetică μ mare. În schimb pentru realizarea magneților permanenți este nevoie de materiale magnetice cu buclă de histerezis mare, adică cu valori mari ale magnetizării remanente M_r şi ale câmpului magnetic coercitiv H_c. Ca materiale magnetice se utilizează fierul şi aliajele lui cu alte elemente chimice. Alegând o compoziție adecvată şi după anumite prelucrări se pot obține materiale cu diferite proprietăți magnetice.

Tabelul 10.4. Materiale magnetice dure.

Denumirea materialului	Compoziția chimică	$H_c(A/m)$	$B_r(T)$
Oțel wolfram	6%W; 0,7%C; 0,3%Mn; 93%Fe	5200	1,00
Aliaj Alnico 5	8%Al; 14%Ni; 24%Co; 3%Cu; 51%Fe	$44 \cdot 10^3$	1,25
Aliaj Pt-Co	77%Pt; 23%Co	$210 \cdot 10^3$	0,45
Aliaj magnico	13,5%Ni; 9%Al; 24%Co; 3%Cu; 50%Fe	$56 \cdot 10^3$	1,30
Feroxdur	$(BaO)(Fe_2O_3)_6$	$1{,}6 \cdot 10^5$	0,35

În Tabelul 10.3 sunt prezentate câteva materiale magnetice moi, iar în Tabelul 10.4 sunt date compoziția, câmpul magnetic coercitiv şi inducția magnetică remanentă, pentru câteva materiale magnetice dure.

O anumită clasă de materiale, cunoscute sub denumirea de ferite, prezintă un deosebit interes pentru diferite aplicații tehnice. Acestea sunt combinații chimice feromagnetice de tipul $MO \cdot Fe_2O_3$, unde cu M este notat unul din cele şapte elemente cu cationi divalenți: Co, Mn, Ni, Cu, Mn, Zn, Cd şi Fe. Feritele, spre deosebire de fier şi alte materiale feromagnetice, sunt semiconductori magnetici şi au rezistivitate electrică mare, de ordinul a $10^2 - 10^6 \Omega \cdot cm$.

Substanțele magnetice nu pot fi folosite în electronica frecvențelor înalte deoarece conductivitatea lor electrică este mare şi conduce la pierderi considerabile prin curenți turbionari. În cazul feritelor aceste pierderi sunt reduse substanțial. Aşa cum am văzut mai sus, anizotropia cristalină joacă un rol negativ şi din acest motiv a apărut ideea de a utiliza materiale magnetice amorfe (sticle metalice), care se obțin printr-o răcire rapidă (mai mare de $10^6 K/s$) a materialelor feromagnetice.

10.7. ANTIFEROMAGNETISMUL.

A.ORDONAREA ANTIFEROMAGNETICĂ.

Aşa cum s-a arătat în paragrafele anterioare, originea câmpului molecular intern constă în interacțiunea de schimb, care orientează paralel între ele momentele magnetice(Fig.10.22a) ale atomilor vecini din materialul respectiv. În anumiți compuşi ai metalelor de tranziție distanțele dintre atomi sunt astfel încât integrala de schimb este negativă $(I < 0)$ şi sub o anumită temperatură critică, $T = T_N$, numită temperatură Néel, interacțiunea de schimb determină în acest caz o orientare antiparalelă a momentelor magnetice vecine (Fig.10.22b). Substanțele care au această proprietate se numesc materiale antiferomagnetice.

Antiparalelismul momentelor magnetice este cauzat de interacțiunea de schimb puternică, care nu dispare chiar la temperaturi mai ridicate şi împiedică orientarea momentelor magnetice de-a lungul câmpului magnetic exterior şi deci, susceptivitatea magnetică corespunzătoare va fi chiar mai mică decât la paramagneticii obişnuiți. Odată cu creşterea temperaturii ordinea spinilor este treptat perturbată, magnetizarea creşte şi deci şi susceptivitatea χ creşte (Fig.10.23), adică tocmai invers ca în cazul paramagneticilor (Fig.10.23).

La o temperatură critică $T = T_N$, specifică antiferomagnetismului, susceptivitatea atinge valoarea maximă $\chi = \chi_{max}$. La temperatura T_N dispare ordinea feromagnetică şi cu creşterea temperaturii $T\ (T > T_N)$ (se instalează o dezordine totală, iar χ scade la fel ca în cazul substanțelor paramagnetice. În domeniul temperaturilor $T > T_N$ acționează legea Curie-Weiss. Maximul de la temperatura T_N este destul de pronunțat şi reprezintă o caracteristică specifică comportării antiferomagnetice.

Structura antiferomagnetică a corpurilor a fost pusă în evidență experimental prin difracția de neutroni. Astfel, un exemplu clasic de determinare a structurii magnetice cu ajutorul neutronilor este ilustrat în figura 10.24 pentru MnO. Ionii de MnO^{2+} formează o rețea cubică centrată pe fețe în care ionii de oxigen O^{2+} ocupă o poziție intermediară între ionii de mangan, care au spinii orientați antiparalel (Fig.10.24). Prin difracția de neutroni s-a determinat structura magnetică a MnO, adică distribuția spațială a momentelor magnetice. Într-adevăr în procesul de difracție a neutronilor avem de-a face cu două tipuri de împrăştieri: (a) împrăştierea nucleară (împrăştierea pe

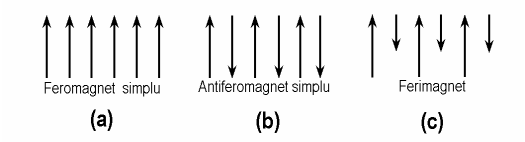


Fig.10.22. Orientarea spinilor în feromagneți $(I>0)$ şi antiferomagneți $(I<0)$.

nucleele atomice) asemănătoare cu împrăştierea radiațiilor X şi a electronilor şi (b) împrăştierea pe momentele magnetice ale păturilor magnetice incomplete. Aşa cum se poate observa din figura 10.23, oxidul de mangan posedă o rețea de tipul rețelei de $NaCl$. Momentele magnetice ale atomilor

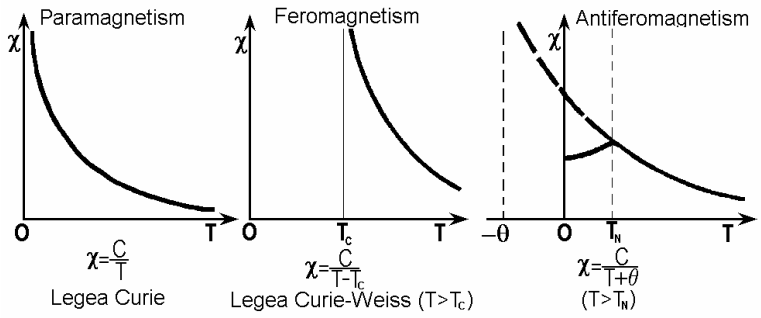


Fig.10.23. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice în paramagneți, feromagneți şi antiferomagneți. Sub temperatura Néel a unui antiferomagnet spinii au orientări antiparalele. Susceptibilitatea atinge valoarea maximă la T_N, unde există un maxim bine definit în graficul lui χ în funcție de T.

de mangan, aflate în planul cristalin (111) sunt orientate în acelaşi mod, iar direcțiile momentelor magnetice din două plane consecutive, paralele cu planele (111), sunt orientate antiparalel şi momentul magnetic total este nul. La $80\,K$ există extrareflexii ale neutronilor, absente la $293\,K$. Reflexiile de la $80\,K$ corespund celulei elementare cubice cu constanta rețelei $a=8{,}85$ Å. La $293\,K$ reflexiile corespund unei celule elementare CFC cu constanta rețelei $4{,}43$ Å. Dar

constanta rețelei determinată cu ajutorul difracției razelor X este de $4{,}43\,\text{Å}$ la ambele temperaturi ($80\,K$ şi $293\,K$). Astfel, ajungem la concluzia că celula elementară chimică are parametrul de

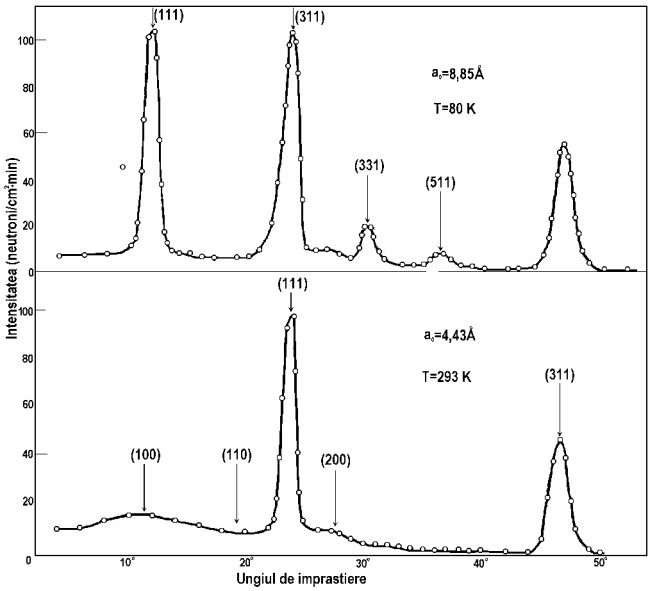


Fig.10.24. Neutronograme obținute pentru oxidul de magneziu MnO : a) la $80\,K$; b) la $293\,K$. Pe neutronograma a se observă patru peak-uri magnetice care corespund reflexiilor pe planele (111), (311), (331) şi (511).

rețea egal cu $4{,}43\,\text{Å}$, dar că la $80\,K$ momentele magnetice ale ionilor Mn^{+} sunt ordonate într-un aranjament neferomagnetic. Dacă ordonarea ar fi feromagnetică, celulele chimică şi magnetică ar da aceleaşi maxime de difracție ca şi celula magnetică. Aranjamentul spinilor arătat în figura 10.22 este în concordanță cu rezultatele difracției neutronilor şi cu măsurătorile magnetice. Spinii dintr-un plan izolat (111) sunt paraleli, dar în plane adiacente (111) sunt antiparaleli. Astfel, MnO este un antiferomagnet, ca în figura 10.20.

Este interesant de remarcat faptul că substanțele antiferomagnetice se întâlnesc mai des decât cele feromagnetice. În tabelul 10.5 sunt prezentate câteva exemple de metale şi compuşi chimici care au proprietăți specifice antiferomagneticilor. Din acest tabel putem remarca faptul că atât temperatura Néel, T_N, cât şi temperatura Curie-Weiss variază între limite destul de largi de la o substanță la alta. Inițial, în clasa substanțelor antiferomagnetice au fost incluse numai acelea la care momentele magnetice se compensează reciproc, aşa încât momentul magnetic total al acestora să fie nul. În prezent, în această clasă sunt cuprinse şi materialele care au aranjamente triunghiulare, în

spirală sau oblice ale momentelor magnetice de spin, adică materialele cu ordonare magnetică necoliniară.

B.TEORIA FENOMENOLOGICĂ A ANTIFEROMAGNETISMULUI.

Să considerăm un material antiferomagnetic a cărui structură constă din două subrețele A şi B şi la care vecinii cei mai apropiați ai unui atom din subrețeaua A sunt atomi din subrețeaua B şi invers. Un exemplu în acest sens îl constituie materialele ce au rețele cristaline cubice cu volum centrat (de tip CVC). O celulă unitară dintr-un astfel de material este arătată în figura 10.26, unde momentele magnetice ale atomilor sunt indicate prin săgeți. La fel ca în cazul materialelor

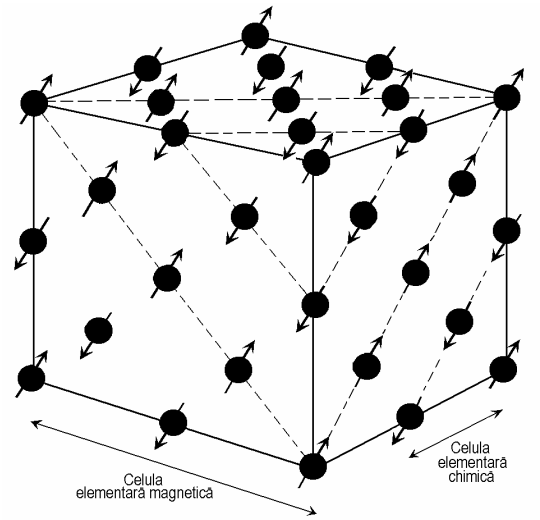


Fig.10.25.Structura magnetică a oxidului de magneziu MnO. Săgețile arată orientarea spinilor. Structuri magnetice asemănătoare prezintă şi oxizii celorlalte metale d.

feromagnetice introducem şi în acest caz un câmp intern de intensitate H_{1A}, care acționează asupra unui atom situat într-o poziție de tip A (în subrețeaua A). Dacă notăm cu λ_{AA} constanta de câmp pentru interacțiunea de tip $A-A$ şi cu λ_{AB} - cea corespunzătoare interacțiunii de tip $A-B$, atunci se poate scrie,

$$H_{1A} = -\lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B, \qquad (10.7.1)$$

unde M_A şi M_B sunt intensitățile de magnetizare ale subrețelelor A şi respectiv, B. Pentru câmpul magnetic intern, care acționează asupra unui atom de tip B se poate scrie, în mod similar,

$$H_{1B} = -\lambda_{BB}M_B - \lambda_{BA}M_A . \qquad (10.7.2)$$

Dacă materialul antiferomagnetic este introdus într-un câmp magnetic exterior de intensitate H, atunci asupra unui atom A va acționa un câmp rezultant de intensitate,

$$H_A = H - \lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B , \qquad (10.7.3)$$

iar asupra unui atom B, câmpul de intensitate,

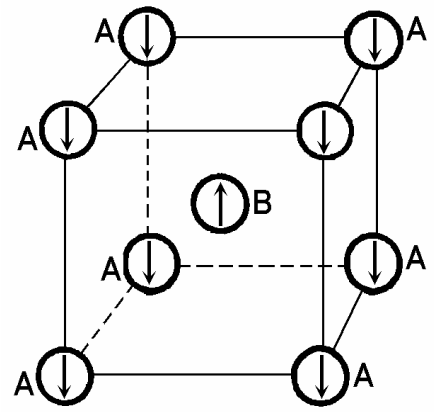


Fig.10.26. Reprezentarea schematică a unei celule unitare dintr-un material antiferomagnetic a cărei structură constă din două subrețele A şi B.

$$H_B = H - \lambda_{BB}M_B - \lambda_{BA}M_A . \qquad (10.7,4)$$

Cum în cazul antiferomagnetismului cuplajul dintre atomi se realizează prin intermediul interacțiunii dintre spinii atomilor iar intensitățile de magnetizare M_A şi M_B vor fi date de expresii de tipul (10.6.4), ca şi în cazul feromagnetismului, unde funcția Langevin $L(x)$ este înlocuită cu funcția Brillouin, $B_J(x)$, iar momentul cinetic total $\vec{J}$ cu momentul cinetic de spin $\vec{S}$. Prin urmare, pentru M_A, trebuie să se folosească expresia,

$$M_A = \frac{1}{2}Ng\mu_{BP}B_S(x_A) , \qquad (10.7.5)$$

unde,

$$B_S(x_A)=\frac{2S+1}{2S}\,\mathrm{cth}\left(\frac{2S+1}{2S}x_A\right)-\frac{1}{2S}\,\mathrm{cth}\frac{x_A}{2S}\quad \text{şi}\quad x_A=\frac{\mu_0 g\mu_{BP}SH_A}{k_0T}\qquad (10.7.6)$$

Aşa cum se poate observa, în expresia (10.7.5) s-a introdus factorul $1/2$ deoarece numai jumătate din atomi se află în subreţeaua A. O expresie similară cu (10.7.5) se poate scrie şi pentru intensitatea de magnetizare M_B a subreţelei B. Aceste expresii pun în evidenţă existenţa unei magnetizări spontane a subreţelelor A şi B pentru $H=0$. În plus, trebuie precizat faptul că peste temperatura Néel nu există o ordonare antiferomagnetică. Mai departe noi vom analizat comportarea substanţelor antiferomagnetice la temperaturi mai mari decât temperatura Néel şi apoi la temperaturi, mai mici decât aceasta.

Tabelul 10.5. Cristale antiferomagnetice.

Substanţa	T_N, în $^\circ K$	θ, în $^\circ K$
Co	132	20
Dy	175,8	85
Tb	129	221
Er	85	19,6
MnO	116	610
$FeCl_2$	24	240
CoO	291	330
NiO	525	≈ 2000

(1) Pentru temperaturi înalte se poate folosi pentru funcţia Brillouin aproximaţia,

$$B_S(x_A)=\frac{S+1}{3S}x_A,\qquad (10.7.7)$$

care este similară cu (10.5.34). Prin urmare, expresia (10.7.5) se poate scrie sub forma,

$$M_A=\frac{\mu_0 Ng^2\mu_{BP}^2S(S+1)}{6k_0T}(H-\lambda_{AA}M_A-\lambda_{AB}M_B).\qquad (10.7.8)$$

Pentru intensitatea de magnetizare, M_B, a subreţelei B se poate scrie o expresie asemănătoare,

$$M_B=\frac{\mu_0 Ng^2\mu_{BP}^2S(S+1)}{6k_0T}(H-\lambda_{BB}M_B-\lambda_{BA}M_A).\qquad (10.7.9)$$

Dacă reţeaua cristalină considerată are proprietatea că atomii de pe locurile A şi B sunt de acelaşi tip, atunci ,

$$\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \alpha \quad \text{şi} \quad \lambda_{AB} = \lambda_{BA} = \beta . \tag{10.7.10}$$

şi cum magnetizarea întregii rețele este egală cu suma dintre M_A şi M_B din (10.7.8-10.7.10) rezultă,

$$M = M_A + M_B = \frac{\mu_0 N g^2 \mu_{BP}^2}{6k_0 T}[2H - M(\alpha + \beta)] \tag{10.7.11}$$

Din această expresie se poate calcula susceptivitatea magnetică χ a substanței respective,

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta},$$

unde s-au făcut notațiile,

$$C = \frac{\mu_0 N g^2 \mu_{BP}^2 S(S+1)}{3K_0} \quad \text{şi} \quad \theta = \frac{1}{2}(\alpha + \beta) \tag{10.7.12}$$

Pentru structurile de tipul celei arătate în Fig.10.25, constantele de câmp λ_{AB} şi λ_{AA} satisfac condiția $\lambda_{AB} > \lambda_{AA}$ şi în general $\beta > \alpha$. Mai mult $\beta > 0$ şi deci, indiferent dacă constanta α este pozitivă sau negativă, mărimea θ este pozitivă. Formula (10.7.12), care exprimă dependența de temperatură a susceptibilității magnetice are aceeaşi formă ca legea Curie-Weiss (10.6.16) cu deosebirea că în cazul antiferomagneticilor mărimea θ se adaugă la temperatura T şi nu se scade ca în cazul feromagneticilor. Prin urmare la temperaturi înalte substanțele antiferomagnetice au o comportare paramagnetică.

(2) Să considerăm acum o substanță antiferomagnetică la temperaturi joase. La o temperatură mai mică decât temperatura Néel ($T < T_N$) intensitățile de magnetizare a celor două subrețele sunt egale şi de sensuri contrare. Dacă se impune condiția $H = 0$, atunci din (10.7.8) şi (10.7.9) rezultă,

$$M_A = \frac{C}{2T}(-\alpha M_A - \beta M_B), \tag{10.7.14}$$

şi respectiv,

$$M_B = \frac{C}{2T}(-\beta M_A - \alpha M_B). \tag{10.7.15}$$

Dacă în oricare din aceste relații se impune condiția $M_A = -M_B$, atunci se obține valoarea temperaturii Néel,

$$T_N = \frac{1}{2} C(\beta - \alpha). \qquad (10.7.16)$$

Acest rezultat este normal deoarece este de aşteptat ca temperatura Néel să fie înaltă când interacțiunile de tip $A-B$ sunt puternice, iar cele de tip $A-A$ sunt slabe.

În scopul de ilustra diferența dintre comportarea paramagnetică, feromagnetică şi antiferomagnetică a substanțelor, în figura 10.27 este reprezentat inversul magnetizării ($1/\chi$) în funcție de temperatură. În cele trei cazuri avem dependențele,

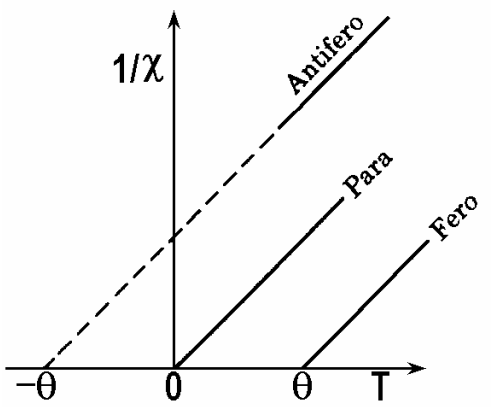


Fig.10.27. Dependența inversului susceptibilității în funcție de temperatură pentru materialele feromagnetice, paramagnetice şi antiferomagnetice.

$$\begin{array}{lll} \text{para} & \text{fero} & \text{antifero} \\ 1/\chi = T/C & 1/\chi = (T-\theta)/C & 1/\chi = (T+\theta)/C \end{array} \qquad (10.7.17)$$

Trebuie să remarcăm faptul că modelul teoretic simplu, prezentat mai sus, nu explică în totalitate comportarea materialelor antiferomagnetice. Astfel, în cazul cromului, care are o structură cubică cu volum centrat (CVC), rezultatele experimentale cu privire la temperatura Néel şi susceptibilitatea magnetică peste această temperatură diferă de cele teoretice. De fapt se constată că modelul anterior conduce la rezultate corecte numai în cazul compuşilor ionici ai metalelor de tranziție, care reprezintă clasa cea mai largă de materiale antiferomagnetice. La mulți dintre aceşti compuşi, între doi atomi ai metalului de tranziție este dispus un ion de oxigen, care este paramagnetic şi realizează cuplajul între ionii metalici în aşa fel încât momentele lor magnetice se orientează antiparalel. Acest rol poate fi jucat şi de ionii de sulf, telur, seleniu sau fluor.

10.8. FERIMAGNETISMUL.

A. CARACTERISTICI GENERALE ALE SUBSTANȚELOR FERIMAGNETICE.

Aşa cum am văzut mai sus, în materialele antiferomagnetice momentele magnetice ale subrețelelor magnetice sunt egale ca mărime, dar de sens opus şi, datorită acestui fapt , aceste momente se compensează reciproc iar magnetizarea este nulă. Pe de altă parte, există o altă clasă de materiale în care atomii vecini prezintă o orientare antiparalelă a momentelor magnetice, dar la care valorile acestor momente nu sunt egale. Diferența între valorile momentelor magnetice provine fie din faptul că atomii din subrețelele substanței respective au naturi diferite, fie din aceea că numărul atomilor din subrețele este diferit. Prin urmare apare un moment magnetic total nenul al substanței ca întreg, ceea ce conduce la existența unei magnetizări spontane a cristalului. Un astfel de ***antiferomagnetism necompensat*** se numeşte ***ferimagnetism***, iar substanțele respective se numesc ***ferite***. Dacă momentele magnetice ale celor două subrețele sunt $\vec{M}_A$ şi respectiv, $\vec{M}_B$ şi dacă nu sunt egale între ele ca mărime şi au orientări diferite, atunci magnetizarea spontană rezultantă va fi egală cu $\vec{M}_s = \vec{M}_A - \vec{M}_B$. Astfel, se poate observa că proprietățile ferimagneticilor ocupă un loc intermediar între proprietățile feromagneticilor şi antiferomagneticilor.

În cazul ferimagneticilor, o caracteristică importantă constă în dependența de temperatură a magnetizării, care poate descreşte monoton odată cu creşterea temperaturii şi trece prin zero când $T < T_c$, unde T_c este temperatura Curie.

Tot la feromagnetici se constată că inversul susceptivității $1/\chi$, la temperaturi înalte, tinde asimptotic către o dreaptă care intersectează axa temperaturilor într-un punct corespunzător temperaturii negative, fenomen asemănător cu cel observat în cazul antiferomagneticilor. La o temperatură dată, T_c, se poate constata o magnetizare spontană M, iar sub această temperatură, susceptivitatea χ depinde de temperatură la fel ca la feromagnetici.

La temperaturi coborâte, magnetizările celor două subrețele variază cu temperatura la fel ca magnetizarea rezultantă M şi au, în general, o dependența de temperatură complicată, iar uneori este posibil ca la o anumită temperatură, numită temperatură de compensație, magnetizările celor două subrețele să fie egale şi deci $M = 0$.

Termenul ***ferimagnetic*** a fost utilizat inițial*) pentru a descrie ordonarea feromagnetică a spinilor de tipul feritei din figura 10.27, iar prin extensie, acest termen acoperă acum aproape oricare compus în care anumiți ioni au un moment magnetic antiparalel cu momentul altor ioni.

Formula chimică obişnuită a unei ferite este $MeO \cdot Fe_2$, unde Me este un cation bivalent a unui metal, de exemplu, Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Co sau Mg.

Remarcăm faptul că multe substanțe ferimagnetice au o rezistivitate electrică mare, fapt care constituie o calitate interesantă pentru a realiza multe dispozitive practice.

*) **L. Néel, Ann. Phys.., 3,137, (1948).**

B. ORDONAREA FERIMAGNETICĂ.

Cel mai cunoscut exemplu de ferită îl constituie magnetita Fe_3O_4 sau $FeO \cdot Fe_2O_3$. În cazul acesteia ionii negativi de oxigen formează o rețea cubică cu fețe centrate în care fiecărei molecule $FeO \cdot Fe_2O_3$ îi revine câte un ion de Fe^{2+} şi doi ioni de Fe^{3+}. În acest caz, una din subrețelele rețelei complexe a feritei este alcătuită, pe jumătate, din ionii Fe^{3+} şi ionii Fe^{2+} sau alt metal bivalent de Me. Momentele magnetice ale subrețelelor sunt orientate în sens opus, iar magnetizarea spontană M este dată de momentele magnetice ale ionilor de Fe^{2+} (Fig.10.28). Ionii ferici Fe^{3+} sunt într-o stare cu spinul $5/2$ şi momentul cinetic orbital nul. Astfel, fiecare ion trebuie să contribuie cu $5\mu_{BP}$ la intensitatea de magnetizare la saturație. Ionii feroşi Fe^{2+} au un spin egal cu 2 şi trebuie deci să contribuie cu $4\mu_{BP}$ la valoarea intensității de magnetizare. Dacă am presupune că toți spinii sunt paraleli, atunci ar trebui ca momentul magnetic să fie

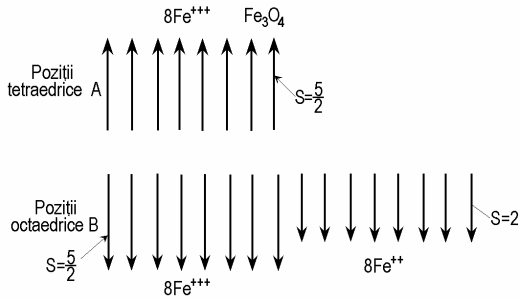


Fig.10.28. Aranjamente schematice ale spinilor în magnetită, unde se poate observa că momentele ionilor Fe^{3+} se anihilează reciproc rămânând numai momentele ionilor Fe^{2+}.

$2 \cdot 5\mu_{BP} + 4\mu_{BP} = 14\mu_{BP}$, dar valoarea observată experimental este mult mai mică şi anume de $4{,}1\mu_{BP}$. Explicația acestei diferențe constă în faptul că ferita Fe_3O_4 are o structură ce constă din două subrețele, una din subrețele, A, este formată din jumătate de ioni trivalenți Fe^{3+}, iar cealaltă jumătate din ionii trivalenți de fier (Fe^{3+}) şi din ionii de fier bivalenți Fe^{2+} (sau ai metalului Me care înlocuieşte aceşti ioni) (Fig.10.28). Momentele magnetice ale ionilor din cele două subrețele sunt orientate antiparalel. Prin urmare, momentele magnetice ale ionilor de Fe^{3+} se compensează reciproc şi magnetizarea spontană este dată numai de momentele magnetice ale ionilor de Fe^{2+} (Fig.10.28). Momentul magnetic total pe moleculă este deci egal cu $9\mu_{BP} - 5\mu_{BP} = 4\mu_{BP}$, adică în concordanță cu datele experimentale.

Remarcăm faptul că datorită antiparalelismului dintre momentele magnetice ale celor două subrețele, susceptibilitatea magnetică şi permeabilitatea relativă au valori mai mici decât la materialele feromagnetice. Particularitatea interesantă a feritelor constă în faptul că aceste substanțe au proprietăți magnetice remarcabile, cum ar fi susceptibilitatea magnetică înaltă, câmp coercitiv mic, magnetizare de saturație mare etc., şi rezistivitate electrică mare, de ordinul a $10^3 \Omega \cdot m$. Datorită acestor particularități feritele sunt utilizate în tehnica frecvențelor înalte şi foarte înalte. Substanțele feromagnetice obişnuite au rezistivități electrice mici, de ordinul a $10^{-3} \Omega \cdot m$, şi nu pot fi utilizate la astfel de frecvențe datorită pierderilor mari care au loc prin curenții Foucault. Din acest punct de vedere feritele sunt materiale magnetice de neînlocuit. În prezent se pot realiza ferite cu un câmp magnetic coercitiv înalt, care se utilizează pentru fabricarea magneților permanenți, care rivalizează cu electromagneții. Tot aici mai menționăm faptul că, datorită faptului că feritele au o buclă de histerezis de formă dreptunghiulară, ele pot fi utilizate pentru aplicații tehnice mai speciale, de exemplu, pentru realizarea maşinilor electronice de calcul.

C.TEORIA FENOMENOLOOGICĂ A FERIMAGNETISMULUI.

În scopul de a explica proprietățile magnetice ale feritelor, Néel face ipoteza (1948) că există o interacțiune „negativă" între ionii din nodurile tetraedrale (de tip A) şi nodurile octaedrale (de tip B). Pentru a prezenta conținutul acestei teorii, vom considera cazul feritelor spinelice normale, a căror structură este arătată în figura 10.29. Pozițiile A sunt ocupate de ionii bivalenți Fe^{2+}, înconjurați fiecare de patru ioni de oxigen, formând astfel pozițiile tetraedrice, iar pozițiile B sunt ocupate de ionii trivalenți Fe^{3+}, înconjurați fiecare de câte şase ioni de oxigen, care formează pozițiile octaedrice. Toate cele 32 de poziții ale ionilor de oxigen sunt ocupate, dar dintre cele 64 de poziții tetraedrice de tip A, numai 8 sunt ocupate. Locurile ocatedrice sunt în număr de 32, dar dintre ele numai 16 sunt ocupate.

Remarcăm faptul că, majoritatea feritelor spinelice au o structură mai mult inversă, în sensul că unii dintre ionii bivalenți ocupă noduri B octaedrice şi o fracțiune egală de ioni trivalenți ocupă noduri tetraedrice. Acest fapt este determinat probabil de tendința ionilor bivalenți (cu dimensiuni mai mari) să ocupe pozițiile octaedrice mai „voluminoase". Pentru o ferită complet inversă, cu toți ionii bivalenți pe poziții B şi ionii trivalenți pe poziții A formula este $(Fe^{3+})_A (Fe^{2+} Fe^{3+})_B O_4$. Pe lângă interacțiunea negativă de tip $A-B$, care a fost menționată mai sus, se pot lua în considerație şi interacțiunile negative de tip $A-A$ şi $B-B$ dar care sunt mult mai slabe decât $A-B$. Astfel se ajunge la o situație interesantă în care comportarea feromagnetică este explicată prin trei interacțiuni antiferomagnetice. Acest tip de comportare a fost denumit de Néel „ferimagnetism".

Pentru a calcula magnetizarea unei ferite trebuie să se evalueze expresiile câmpurilor moleculare care acționează în subrețelele acestuia. Asupra fiecărui ion magnetic din subrețeaua A acționează câmpul molecular, egal cu suma a două câmpuri: câmpul H_{AA} determinat de acțiunea unui ion A asupra celorlalți ioni de tip A şi câmpul H_{AB}, determinat de acțiunea ionilor magnetici B asupra ionului A considerat. Astfel, în absența câmpului magnetic extern ($H = 0$), câmpul rezultant ce acționează asupra unui ion de tip A are expresia,

$$H_A = H_{AA} + H_{AB}. \tag{10.8.1}$$

În mod similar, asupra unui ion de tip B va acționa câmpul molecular H_B, care are expresia,

$$H_B = H_{BB} + H_{AB}. \tag{10.8.2}$$

Dacă ținem cont de coeficienții moleculari λ_{AB}, λ_{AA} şi λ_{BB}, care caracterizează interacțiunile $A-A$, $A-B$ şi respectiv $B-B$, atunci, în absența unui câmp magnetic extern $(H=0)$,

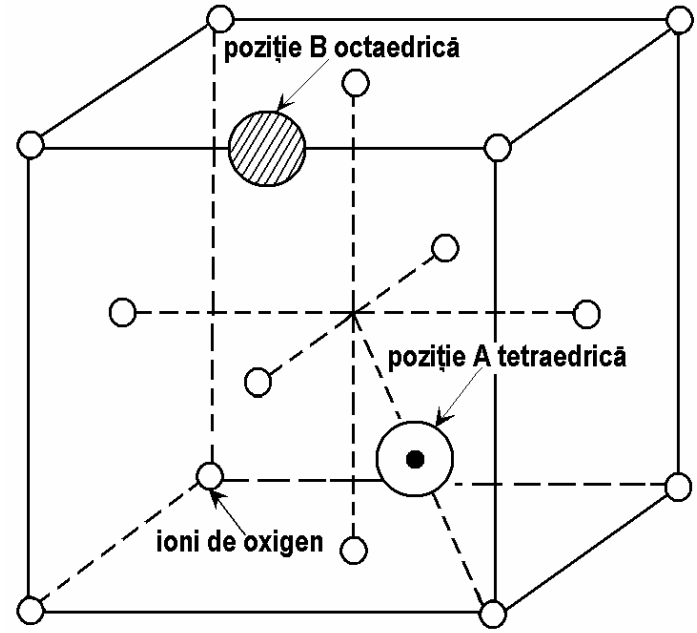


Fig.10.29. Reprezentarea schematică a feritei Fe_3O_4: ionii Fe^{2+} ocupă poziții tetraedrice, fiecare ion este înconjurat de 4 ioni de oxigen; ionii Fe^{3+} ocupă poziții octaedrice, fiecare ion este înconjurat de 6 ioni de oxigen. Acesta este un aranjament *spinel normal* când ionii de metal bivalent ocupă poziții tetraedrice. În aranjamentul *spinel invers*, pozițiile tetraedrice sunt ocupate de ionii de metal trivalent, în timp ce pozițiile octaedrice sunt ocupate pe jumătate de ioni de metal bivalent şi jumătate de ioni de metal trivalent.

expresiile (10.8.1) şi (10.8.2) se pot scrie sub forma,

$$\begin{aligned} H_A &= N_1\lambda_{AA}M_A - N_2\lambda_{AB}M_B; \\ H_B &= N_2\lambda_{AB}M_A - N_2\lambda_{BB}M_B. \end{aligned} \tag{10.8.3}$$

unde N_1 este numărul de ioni magnetici din subrețeaua A, iar N_2 este numărul de ioni din subrețeaua B. Semnul minus din cele două expresii (10.8.3) este determinat de faptul că vectorii $\vec{M}_A$ şi $\vec{M}_B$ sunt orientați antiparalel. Magnetizările M_A şi M_B au expresii similare cu cele obținute în cazul substanțelor paramagnetice (10.5.32),

$$M_A = g\mu_{BP}NJB_J\left(\frac{g\mu_{BP}\mu_0 JH_A}{k_0T}\right);\quad M_B = g\mu_{BP}NJB_J\left(\frac{g\mu_{BP}\mu_0 JH_B}{k_0T}\right). \quad (10.8.4)$$

În aceste expresii B_J reprezintă funcțiile lui Brillouin în cazul când câmpul magnetic exterior $H = 0$. Dacă ținem cont de expresiile din (10.8.5), atunci magnetizarea spontană rezultantă a feritei se poate calcula cu ajutorul expresiei,

$$M = M_A - M_B. \quad (10.8.5)$$

Ținând cont de faptul că magnetizările spontane M_A şi M_B ale subrețeleor A şi B pot avea o dependență de temperatură diferită, rezultă că şi magnetizarea rezultantă M va prezenta o dependență mai complicată decât în cazul altor materiale magnetice. În figura 10.30 este ilustrată o astfel de dependență posibilă. În această figură temperatura T_0 reprezintă temperatura de compensație, adică temperatura care corespunde situației când magnetizările celor două subrețele, M_A şi M_B (marcate prin linii întrerupte), sunt egale în mărime, dar de sensuri opuse. Magnetizările celor două subrețele se anulează la temperatura ferimagnetică Néel T_N, iar în vecinătatea punctului Néel şi la substanțele ferimagnetice, ca şi la cele feromagnetice, pătratul magnetizării variază liniar cu temperatura, iar aceasta este orientată după magnetizarea subrețelei cu constanta Curie cea mai mare.

La temperaturi mai ridicate, situate deasupra punctului Curie ($T > T_C$), când se realizează starea paramagnetică, se poate arăta că utilizând relațiile (10.8.1)-(10.8.5), la fel ca în cazul feromagnetismului, inversul susceptivității magnetice se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{C}{T} - \frac{w}{T-\theta}, \quad (10.8.6)$$

unde χ_0, w şi θ sunt nişte constante ale căror valori se pot exprima prin coeficienții moleculari λ_{AB}, λ_{AA} şi λ_{BB}, iar C este constanta Curie. Relația (10.8.6) este cunoscută sub denumirea de ***legea lui Néel*** şi pune în evidență faptul că dependența mărimii $1/\chi_m$ de temperatură nu este liniară, spre deosebire de legea Curie-Weiss pentru materialele feromagnetice care prezintă o dependența liniară a acestei mărimi de temperatură. De aici rezultă că peste temperatura T_C paramagnetismul feritelor are un caracter mai complex.

În continuare vom descrie proprietățile câtorva ferite mai cunoscute:

a. ***Magnetita***, Fe_3O_4, are o structură spinelică inversă, adică $(Fe^{3+})_A(Fe^{2+}Fe^{3+})_BO_4$, iar sub temperatura de $119\,K$ are o structură ortorombică cu celula unitară având laturile $a = 5{,}912\,Å$, $b = 5{,}945\,Å$ şi $c = 8{,}388\,Å$. Studiile de difracție cu neutroni au arătat că sub temperatura de $119K$ ionii octaedricii de Fe^{3+} sunt dispuşi în linii paralele cu axa a, iar cei de Fe^{2+} sunt tot octaedrici, aranjați pe o linie paralelă cu axa c;

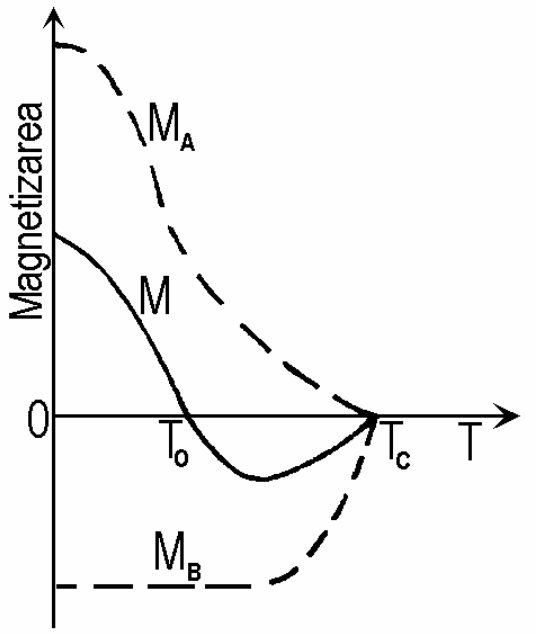


Fig. 10. 30. Reprezentarea schematică a magnetizărilor M_A, M_B şi $M = M_A - M_B$ în cazul feritelor cu două subrețele.

b. **Ferita** $\gamma - Fe_2O_3$, are de asemenea o structură spinelică, dar nu conține ioni bivalenți. Această structură are forma $(Fe^{3+}O)_A(Fe^{3+}{}_{5/3}\square_{1/3}O_3)_B$, unde $\square$ reprezintă locuri vacante. Astfel, $2/3$ din locurile corespunzătoare ionilor bivalenți de tip B sunt ocupate cu ionii Fe^{3+}, iar $1/3$ din aceste locuri sunt vacante;

c. ***Ferita de mangan*** are o structură, care în proporție de 80% este spinelică normală, Inversiunea structurii la această ferită în proporție de 20%, influențează momentul magnetic total al moleculei $MnFe_3O_4$, care are valoarea de $4{,}6\mu_{BP}$.

c. ***Ferita de cobalt*** are o structură spinelică complet inversă, care sub temperatura de $80K$ se transformă într-o structură tetragonală la care raportul c/a are valoarea de $0{,}9987$. Caracteristic pentru această ferită este magnetostricțiunea sa ridicată şi anizotropia magnetocristalină foarte mare, apropiată de ceea a cobaltului metalic.

Tot în grupa feritelor spinelice intră şi feritele cu nichel, cu cupru, sau cu magneziu, care pot avea o serie de proprietăți interesante. De exemplu, ferita cu magneziu are o rezistivitate electrică mare şi pierderi magnetice şi dielectrice mici, fapt pentru care este utilizată în aplicații interesante din tehnica militară în domeniul microundelor.

Dacă se realizează ferite mixte, adică combinații convenabile de diferite componente, se pot obține ferite cu proprietăți fizice foarte interesante. De exemplu, prin înlocuirea ionilor bivalenți din ferita $MnFe_2O_4$ cu ioni feroşi, se poate obține o reducere a anizotropiei magnetice şi o creştere însemnată a permeabilității magnetice. Pentru a realiza ferite cu permeabilități mari este necesar să se asigure valori mari ale magnetizării de saturație şi o temperatură Curie cât mai coborâtă, puțin peste temperatura camerei dacă acestea sunt utilizate la temperatura camerei. Un exemplu în acest sens îl constituie ferita mixtă de nichel-zinc cu formula chimică $Ni_{1-x}Zn_xO_4$, care are permeabilitatea maximă de aproximativ 4000 pentru parametrul de compoziție $x = 0{,}7$, adică pentru un conținut de 70% în zinc. Rezistivitatea acestei ferite este destul de mare, de aproximativ $10^7 - 10^{11}\Omega \cdot m$, ceea ce permite utilizarea ei în domeniul frecvențelor înalte. Alte ferite, de exemplu ferita mixtă de mangan-zinc, cu formula $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ au o magnetizare de saturație înaltă, dar rezistivitatea lor este relativ mică, de ordinul a $10^4\Omega \cdot m$, pentru parametrul de compoziție $x = 0{,}5$. Din aceste motive ferita mixtă mangan-zinc este utilă pentru aplicații doar în domeniul frecvențelor joase.

O altă clasă interesantă de ferite o constituie granații, a căror formulă chimică este de forma $P_3Q_2R_3O_{12}$, unde ionii negativi Q ocupă poziții octaedrice, iar ionii negativi R ocupă poziții tetraedrice. Cel mai cunoscut exemplu de ferită granat este $Y_3Fe_2Fe_3O_{12}$, cunoscută şi sub simbolul YIG, care provine de la inițialele cuvintelor „ytrium-iron garnet ”, ceea ce înseamnă „granatul de ytriu-fier”. Ionii magnetici sunt cei de pe pozițiile octaedrice şi tetraedrice, iar dispunerea acestor ioni în raport cu ionii de oxigen este similară cu cea a pozițiilor din cazul feritelor spinelice. Ionii magnetici interacționează prin intermediul ionilor de oxigen, proces care este cunoscut sub denumirea de superschimb şi face ca momentele magnetice să aibă valori mari.

Granații pământurilor rare au unul din ionii trivalenți de pământ rar în locul lui Y_3. Remarcăm faptul că deşi granații au trei subrețele, comportarea lor din punct de vedere magnetic este descrisă tot cu ajutorul teoriei fenomenologice a câmpului molecular, dezvoltată în cazul feritelor spinelice. Feritele spinelice şi de tip granați sunt importante din punct de vedere practic datorită rezistivității lor electrice mari şi proprietăților magnetice foarte bune. Din aceste motive aceste ferite sunt foarte utile în tehnica frecvențelor înalte.

ANEXA I

Z (Elementul)	Structura electronică	Greutatea atomică (u.a.)	$\rho \cdot 10^3$ (Kg/m^3)	I^+ (eV)	I^- (eV)	T_t (^{o}C)
1 (H)	$1s^1$	1,007967	0,071	13,59	0,75	-259,2
2 (He)	$1s^2$	4,0026	0,126	24,58	0,08	-269,7
3 (Li)	$1s^2 2s^1$	6,9300	0,530	5,390	0,82	180,5
4 (Be)	$1s^2 2s^2$	9,0120	1,850	9,320	1,86	1277,0
5 (B)	$1s^2 2s^2 2p^1$	10,8110	2,340	8,2961	0,32	2030,0
6 (C)	$1s^2 2s^2 2p^2$	12,0110	2,260	11,260	1,20	3727,0
7 (N)	$1s^2 2s^2 2p^3$	14,0060	0,810	14,054	0,45	-210,0
8 (O)	$1s^2 2s^2 2p^4$	15,9994	1,140	13,614	1,46	-218,8
9 (F)	$1s^2 2s^2 2p^5$	18,9984	1,505	17,418	3,51	-219,6
10 (Ne)	$1s^2 2s^2 2p^6$	20,1830	1,200	21,559	-	-248,6
11 (Na)	$(Ne)3s^1$	22,9890	0,970	5,138	0,47	97,8
12 (Mg)	$(Ne)3s^2$	24,3210	1,740	7,644	0,73	650,0
13 (Al)	$(Ne)3s^2 3p^1$	26,9850	2,70	5,984	0,50	660,0
14 (Si)	$(Ne)3s^2 3p^2$	28,0860	2,33	8,149	1,70	1410,0
15 (P)	$(Ne)3s^2 3p^3$	30,9738	1,82	10,550	0,85	44,2
16 (S)	$(Ne)3s^2 3p^4$	32,0640	2,07	10,357	2,20	119,0
17 (Cl)	$(Ne)3s^2 3p^5$	35,4530	1,56	13,010	3,82	-101,0
18 (Ar)	$(Ne)3s^2 3p^6$	39,9480	1,40	15,755	-	-189,4
19 (K)	$(Ar)4s^1$	39,1020	0,86	4,339	0,49	6,7
20 (Ca)	$(Ar)4s^2$	40,0800	1,55	6,111	1,10	838,0
21 (Sc)	$(Ar)3d^1 4s^2$	44,9560	3,00	6,560	2,40	1539,0
22 (Ti)	$(Ar)3d^2 4s^2$	47,9000	4,51	6,830	0,40	1668,0
23 (V)	$(Ar)3d^3 4s^2$	50,9420	6,10	6,740	0,80	1900,0
24 (Cr)	$(Ar)3d^5 4s^1$	51,9960	7,19	6,764	1,00	1875,0
25 (Mn)	$(Ar)3d^5 4s^2$	54,9380	7,43	7,432	-	1245,0
26 (Fe)	$(Ar)3d^6 4s^2$	55,8470	7,86	7,896	0,50	1536,0
27 (Co)	$(Ar)3d^7 4s^2$	58,9330	8,90	7,860	0,90	1495,0

28 (Ni)	$(Ar)3d^8 4s^2$	**58,7100**	**8,90**	**7,648**	**1,30**	**1435,0**
29 (Cu)	$(Ar)3d^9 4s^2$	**63,5400**	**8,96**	**7,724**	**2,25**	**1083,0**
30 (Zn)	$(Ar)3d^{10} 4s^2$	**65,3700**	**7,14**	**9,391**	**1,36**	**419,5**
31 (Ga)	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^1$	**69,7200**	**5,91**	**6,00**	**4,75**	**29,8**
32 (Ge)	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^2$	**72,5900**	**5,32**	**7,880**	**4,06**	**937,4**
33 (As)	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^3$	**74,9220**	**5,72**	**9,81**	**2,00**	**817,0**
34 (Se)	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^4$	**78,9600**	**4,79**	**9,780**	**2,85**	**217,0**
35 (Br)	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^5$	**79,9090**	**3,12**	**11,840**	**3,45**	**-7,2**
36 (Kr)	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^6$	**83,8000**	**2,60**	**13,996**	**-**	**-157,3**
37 (Rb)	$(Kr)5s^1$	**85,4700**	**1,53**	**4,1760**	**0,27**	**38,9**
38 (Sr)	$(Kr)5s^2$	**87,6200**	**2,60**	**5,6920**	**1,49**	**768,0**
39 (Y)	$(Kr)4d^1 5s^2$	**39,9050**	**4,47**	**6,3800**	**0,30**	**1509,0**
40 (Zr)	$(Kr)4d^2 5s^2$	**91,2200**	**6,49**	**6,8350**	**0,80**	**1852,0**
41 (Nb)	$(Kr)4d^4 5s^2$	**93,9060**	**8,40**	**6,8800**	**1,30**	**2468,0**
42 (Mo)	$(Kr)4d^5 5s^2$	**95,9400**	**10,20**	**7,1310**	**1,30**	**2610,0**
43 (Tc)	$(Kr)4d^6 5s^1$	**98,0000**	**11,50**	**7,2300**	**1,00**	**2140,0**
44 (Ru)	$(Kr)4d^7 5s^1$	**101,0700**	**12,20**	**7,3600**	**1,40**	**2500,0**
45 (Rh)	$(Kr)4d^8 5s^1$	**102,9050**	**12,40**	**7,4600**	**1,50**	**1966,0**
46 (Pd)	$(Kr)4d^{10}$	**106,4000**	**12,00**	**8,3300**	**1,20**	**1552,0**
47 (Ag)	$(Kr)4d^{10} 5s^1$	**107,8700**	**10,50**	**7,5740**	**2,25**	**960,8**
48 (Cd)	$(Kr)4d^{10} 5s^2$	**112,4000**	**8,65**	**8,9910**	**2,35**	**320,9**
49 (In)	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^1$	**114,8200**	**7,31**	**5,785**	**5,56**	**156,2**
50 (Sn)	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^2$	**118,6900**	**7,30**	**7,3320**	**1,80**	**231,9**
51 (Sb)	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^3$	**121,7500**	**6,62**	**8,6400**	**1,75**	**630,5**
52 (Te)	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^4$	**127,6000**	**6,24**	**9,0100**	**2,80**	**449,5**
53 (I)	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^5$	**126,9040**	**4,94**	**10,4400**	**3,15**	**113,7**
54 (Xe)	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^6$	**131,3000**	**3,06**	**12,1270**	**-**	**-111,9**
55 (Cs)	$(Xe)6s^1$	**132,9050**	**1,90**	**3,893**	**0,23**	**28,7**
56 (Ba)	$(Xe)6s^2$	**137,3400**	**3,50**	**5,210**	**1,37**	**714,0**
57 (La)	$(Xe)5d^1 6s^2$	**138,9100**	**6,17**	**5,610**	**0,60**	**920,0**

58 (Ce)	$(Xe)4f^{1}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**140,1200**	**6,67**	**6,910**	**-**	**795,0**
59 (Pr)	$(Xe)4f^{2}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**140,9070**	**6,77**	**5,760**	**-**	**935,0**
60 (Nd)	$(Xe)4f^{3}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**144,2400**	**7,00**	**6,310**	**-**	**1024,0**
61 (Pm)	$(Xe)4f^{4}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**147,0000**	**-**	**5,770**	**-**	**1027,0**
62 (Sm)	$(Xe)4f^{5}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**150,3500**	**7,54**	**5,600**	**-**	**1072,0**
63 (Eu)	$(Xe)4f^{6}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**151,9600**	**5,26**	**5,670**	**-**	**826,0**
64 (Gd)	$(Xe)4f^{7}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**157,2500**	**7,89**	**6,160**	**-**	**1312,0**
65 (Tb)	$(Xe)4f^{8}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**158,9240**	**8,27**	**6,740**	**-**	**1356,0**
66 (Dy)	$(Xe)4f^{9}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**162,5000**	**8,54**	**6,920**	**-**	**1407,0**
67 (Ho)	$(Xe)4f^{10}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**164,9300**	**8,80**	**-**	**-**	**1461,0**
68 (Er)	$(Xe)4f^{11}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**167,2600**	**9,05**	**6,080**	**-**	**1497,0**
69 (Tm)	$(Xe)4f^{12}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**168,9340**	**9,33**	**6,140**	**-**	**1545,0**
70 (Yb)	$(Xe)4f^{13}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**173,0400**	**6,98**	**6,260**	**-**	**824,0**
71 (Lu)	$(Xe)4f^{14}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$	**174,9700**	**9,84**	**6,150**	**-**	**1652,0**
72 (Hf)	$(Xe)4f^{14}5d^{2}6s^{2}$	**178,4900**	**13,10**	**5,500**	**-**	**2222,0**
73 (Ta)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}$	**180,9480**	**16,60**	**7,88**	**0,20**	**2996,0**
74 (W)	$(Xe)4f^{14}5d^{4}6s^{2}$	**183,8500**	**19,30**	**7,980**	**1,20**	**3410,0**
75 (Re)	$(Xe)4f^{14}5d^{5}6s^{2}$	**186,2000**	**21,00**	**7,870**	**0,40**	**3180,0**
76 (Os)	$(Xe)4f^{14}5d^{6}6s^{2}$	**190,2000**	**22,60**	**8,700**	**1,40**	**3000,0**
77 (Ir)	$(Xe)4f^{14}5d^{7}6s^{2}$	**192,2000**	**22,50**	**9,200**	**2,00**	**2454,0**
78 (Pt)	$(Xe)4f^{14}5d^{8}6s^{2}$	**195,0900**	**21,40**	**9,960**	**2,60**	**1769,0**
79 (Au)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{1}$	**196,9670**	**19,30**	**9,223**	**2,45**	**1063,0**
80 (Hg)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}$	**200,5900**	**13,60**	**10,434**	**1,56**	**-38,4**
81 (Tl)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{1}$	**204,3700**	**11,85**	**6,106**	**2.10**	**303,0**
82 (Pb)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$	**207,1900**	**11,40**	**7,415**	**1,60**	**327,4**
83 (Bi)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{3}$	**208,9800**	**9,80**	**7,787**	**0,70**	**271,3**
84 (Po)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{4}$	**210,0000**	**9,20**	**8,200**	**4,90**	**254,0**
85 (At)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{5}$	**210,0000**	**-**	**9,200**	**-**	**302,0**
86 (Rn)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{6}$	**222,0000**	**-**	**10745**	**-**	**-71,0**
87 (Fr)	$(Rn)6d^{1}$	**223,0000**	**-**	**3,980**	**-**	**27,0**

88 (Ra)	$(Rn)6d^0 7s^1$	**226,0000**	**5,00**	**5,277**	**-**	**700,0**
89 (Ac)	$(Rn)6d^0 7s^2$	**227,0000**	**-**	**6,890**	**-**	**1050,0**
90 (Th)	$(Rn)5f^1 6d^1 7s^2$	**232,0380**	**11,70**	**6,950**	**-**	**1750,0**
91 (Th)	$(Rn)5f^2 6d^1 7s^2$	**231,0000**	**6,77**	**-**	**-**	**935,0**
92 (Pa)	$(Rn)5f^3 6d^1 7s^2$	**238,0300**	**19,07**	**6,200**	**-**	**1132,0**
93 (Np)	$(Rn)5f^4 6d^1 7s^2$	**237,0000**	**19,50**	**-**	**-**	**637,0**
94 (Pu)	$(Rn)5f^5 6d^1 7s^2$	**242,0000**	**-**	**-**	**-**	**640,0**
95 (Am)	$(Rn)5f^6 6d^1 7s^2$	**243,0000**	**11,70**	**-**	**-**	**-**
96 (Cm)	$(Rn)5f^7 6d^1 7s^2$	**247,0000**	**-**	**-**	**-**	**-**

Anexa II. Principalii parametri fizici pentru câteva materiale semiconductoare

SEMICON-DUCTORUL	PARAMETRII SEMICONDUCTORULUI									
	Structura benzilor energetice	M	m_n^*	m_p^*	E_g, eV (300K)	$E_g(T)$, eV	μ_n, $cm^2/V\cdot s$ (300K)	μ_p, $cm^2/V\cdot s$ (300K)	T_D, K	ε
Ge	Indirectă L[111]	4	$m_l^* = 1{,}58m_0$ $m_t^* = 0{,}08m_0$	$m_{pu}^* = 0{,}04m_0$ $m_{pg}^* = 0{,}34m_0$	0,65	$0{,}785 - 4{,}2\cdot10^{-4}T$	3900	1900	406	16,3
Si	Indirectă Δ[100] $k = k_{max}$	6	$m_l^* = 0{,}16m_0$ $m_t^* = 0{,}225m_0$	$m_{pu}^* = 0{,}16m_0$ $m_{pg}^* = 0{,}49m_0$	1,06	$1{,}21 - 2{,}8\cdot10^{-4}T$	1350	480	645	11,7
GaAs	Directă Γ[[100]]	1	$m_n^* = 0{,}066m_0$	$m_{pu}^* = 0{,}087m_0$ $m_{pg}^* = 0{,}475m_0$	1,435	$1{,}52 - \frac{5{,}8\cdot10^{-4}T^2}{T+300}$	8000	400	344	13,1
InSb	Directă Γ[[100]]	1	$m_n^* = 0{,}013m_0$	$m_p^* = 0{,}42m_0$	0,18	$0{,}26 - 2{,}2\cdot10^{-4}T$	78000	750	–	17,9
CdS	Directă Γ[[100]]	1	$m_n^*(\text{IIc}) = 0{,}205m_0$ $m_n^*(\perp c) = 0{,}205m_0$	$m_{pu}^* = 5m_0$ $m_{pg}^* = 7m_0$	2,41	$2{,}58 - 4{,}9\cdot10^{-4}T$	350	15	3,19	9,3
CdTe	Directă Γ[[100]]	1	$m_n^* = 0{,}096m_0$	$m_p^* = 0{,}35m_o$	1,44	$1{,}6 - 4{,}1\cdot10^{-4}T$	1050	80	200	10,6
PbS	Directă L[[111]]	4	$m_n^*(\text{IIc}) = 0{,}171m_0$ $m_n^*(\perp c) = 0{,}181m_0$	$m_{pu}^*(\parallel c) = 0{,}11m_0$ $m_{pg}^*(\perp c) = 0{,}075m_0$	0,37	$0{,}286 - 4\cdot10^{-4}T$	–	614	620	17,2

Notații utilizate în tabel: M-numărul minimelor echivalente din prima zonă Brillouin; m_n^*, m_p^* - masele efective ale electronilor şi respectiv, golurilor; E_g - lărgimea benzii energetice interzise; μ_n, μ_p - mobilitățile electronilor şi respectiv, golurilor; T_D - temperatura Debye; ε - constanta dielectrica relativă.

INDEX DE NOȚIUNI

A

absorbția excitonică ... 449, 474, 478
_ extrinsecă ... 448, 461
_ intrabandă ... 449, 468
_ intrinsecă ... 448, 450
_ pe purtătorii de sarcină liberi ... 448, 467
_ pe rețeaua cristalină ... 449
_ plasmonică ... 449
_ unifononică ... 472
afinitatea electronică ... 87, 104, 105, 106
aliajul Heusler ... 682
amplitudinea de împrăştiere ... 63
_ undei împrăştiate ... 77, 79, 80, 81
anarmonicitatea oscilațiilor ... 101
anizotropia interacțiunii de schimb ... 686
_ magnetocristalină ... 683, 686, 704
_ magnetocristalografică ... 687
_ magnetoelastică ... 686
_ de magnetizare ... 672
anomalie giromagnetică ... 639
_ Schottky ... 188
antiferomagnetismul necompensat ... 699
aproximația adiabatică ... 230
_ de drift ... 561
_ difuziei ... 588, 595
_ lui Debye ... 194, 198
_ mediului continuu ... 157, 176, 177, 180, 188, 192, 193, 198, 546
_ structurilor cu bază lungă ... 588
_ structurilor cu bază scurtă ... 588
_ unielectronică ... 128
axa de rotație-inversie ... 26
_ de rotație-reflexie de ordinul n ... 26
_ de simetrie ... 24

B

banda energetică a impurităților ... 345
_ de conducție ... 209, 289
_ de valență ... 209, 289
_ energetică interzisă ... 209, 287, 289, 292, 298
_ energetică permisă ... 208, 288
benzi energetice ale impurităților ... 278
_ energetice directe ... 298
_ energetice indirecte ... 298
_ de histerezis ... 690

C

căldura specifică la volum constant ... 186, 191
câmpul Hall ... 408
_ selfconsistent ... 231
_ coercitiv ... 674, 701
_ molecular intern ... 675
_ potențial periodic ... 218, 274
_ electric critic ... 550, 551
_ electric Dember ... 626, 628
_ magnetic coercitiv ... 690
canale de suprafață ... 580
capacitatea calorică ... 180, 204
_ de barieră ... 518, 571, 572, 573, 575, 586, 587
_ de difuzie ... 586
_ regiunii de trecere ... 518
captura electronilor ... 529
caracteristica fotoelementului ... 615
_ spectrală ... 507
_ spectrală a fotorezistorilor ... 606
caracteristicile energetice ... 605
_ energetice ale fotorezistorilor ... 605
caracteristicile termice ... 607
_ termice ale fotorezistorilor ... 607
caracterul direcțional ... 117

categoria inferioară 27
_ medie 27, 28, 29
_ superioară 27
celula dreptunghiulară centrată 33
_ elementară 28, 31, 33, 35, 36, 37, 38, 40
_ elementară primitivă 21
celula primitivă 21, 22, 33, 34
_ primitivă Wigner Seitz 23
_ simetrică 33
_ cu fețe centrate 38
_ cu volum centrat 38
centrul de inversie 25
_ de simetrie 25
_ egalității inverse 25
_ echivalent al diodei 587
coeficientul cinetic Nernst 421
_ de colectare 617
_ cinetic Nernst-Ettingshausen 422
_ cinetic Ettingshausen 419
_ de absorbție 426, 431, 434, 439, 440, 441, 445, 446, 448, 451, 453, 456, 459, 465, 467, 468
_ de captură 528, 529, 600
_ de compresibilitate 141, 181, 306
_ de conductivitate termică 203
_ de difuzie 543, 551
_ de difuzie al golurilor 535, 543
_ de dilatare lineară 203
_ de extincție 431
_ de ionizare 560, 561
_ de reflexie 431, 434, 437
_ efectului Thomson 406
_ Maggi-Righi-Leduc 422
_ Poole-Frenkel 556
componentele de difuzie 584
_ tensorului diagonal al masei efective 294
comportarea electronilor cvasiliberi 276
compuși semiconductori binari 301
concentrația acceptorilor ionizați 327, 328
_ centrilor de captură 534, 535
_ centrilor de împrăștiere 359, 361, 362
_ critică a donorilor 343
_ critică de degenerare 343
_ donorilor ionizați 325, 327, 330
_ electronilor liberi din banda de conducție 314
_ golurilor libere din banda de valență 314, 315
_ staționară 599, 603
_ critică de degenerare 342
_ efectivă a donorilor 338
_ intrinsecă 320
condiția de difracție 63, 65, 67
_ de minim 292
condițiile de ciclicitate Born-Karmann 155
conductanța joncțiunii 587
conductivitatea electrică totală 394
_ electronică 393
constanta Born-Mayer 149
_ Curie 661, 662, 703
constanta de timp a fotorezistorului 606
_ dielectrică 426, 428, 430, 475, 476
_ dielectrică relativă 428
_ elastică 152, 153
_ forței elastice 153
_ Hall 410, 411
_ lui Madelung 143, 144
_ lui Sommerfeld 494
_ Richardson-Dushman 519
constantele rețelei 20, 33
contacte liniare 521
_ neredresoare 521
coordonatele normale 165
_ generalizate ale electronilor 223
_ nucleelor 223, 226, 227, 228
corecția la funcția de distribuție 355, 386
cristalul ionic 202
cristalele moleculare 100
cuanta de energie 172
curba de histerezis 674
_ de retardare 505
_ lui Langevin 677
_ de magnetizare 650
curentul de recombinare 584
_ direct 510
_ de difuzie 612
_ de magnetodifuzie 630
_ electric de vale 550
_ de difuzie 544
_ de drift 543, 544, 564, 566
_ de generare 581, 582
_ de saturație 500, 579
_ invers 520, 521, 579, 581, 583, 584
cvasiimpulsul 170, 172, 173, 200, 242, 243, 244, 261
cvasiparticula 172

D

defecte structurale 276
densitatea efectivă de stări 314
_ curentului de electroni 390, 414
_ curentului de goluri 401, 414
_ de probabilitate 212, 215
_ de sarcină spațială 515, 546, 573
_ de stări.. 308, 309, 310, 314, 319, 322, 329, 345
_ efectivă de stări din banda de valență ..315, 318
_ modurilor de oscilație 176, 188
_ radială 92
deplasarea electrică 427
_ pereților de domenii 688
detectivitatea spectrală 611
determinant de tip Slater 234
diagrama benzilor energetice 570, 573, 574, 577
diamagnetismul 653
dielectric 288, 290
diferența de potențial de contact externă 508
_ de potențial de contact internă 508
_ de potențial Hall 409
_ razelor X 58, 60, 67
difuzia Brillouin 474
_ Raman 474
dimensiunea critică a peretelui 685

dioda Schottky 513
direcția particulară 27
_ unică 27
direcții simetric echivalente 27, 44
discul Corbino 417, 418
distanța internucleară 135
distribuția Maxwell-Boltzmann 347
domenii magnetice 672, 675, 683
_ Weiss 675
domeniul de epuizare a impurităților donoare 330
drumul liber mediu 352, 354, 358, 359, 366, 367, 379, 382, 422

E

ecuația Schrödinger staționară 224
_ cinetică .351, 352, 355, 356, 386, 387, 388, 394, 398, 399, 411
_ de continuitate 541
_ de neutralitate 325, 327, 330, 335, 337
_ Hartree 234
_ Poisson .368, 369, 515, 545, 546, 547, 569, 573
_ Schrödinger..212, 214, 215, 216, 218, 222, 224, 225, 226, 227, 232, 245, 262, 268, 277, 280
_ unielectronică a lui Schrödinger 235
ecuațiile de mișcare 443
_ lui Max von Laue 64
_ lui Maxwell 426, 431, 432
efectul fotoelectric extern 503
_ fotoelectric intern 503
_ fotomagnetic 628
_ fotovoltaic anomal 622
_ Frantz-Keldâş 483
_ Hall 409
_ magnetovaoltaic 628
_ Schottky 491, 498, 518
_ Brillouin 474
_ de tunelare 561
_ Dember 624, 626
_ diamagnetic 636
_ Ettingshausen 418, 419, 424
_ Gauss 416, 421
_ Gunn 555
_ Maggi-Righi-Leduc 422, 424
_ magneto-oscilator 488
_ magnetorezistiv 416, 418
_ Nernst 421
_ Nernst-Ettingshausen longitudinal 423, 424
_ Nernst-Ettingshausen transversal 422, 424
_ Peltier 404, 405
_ Poole-Frenkel 555, 556
_ Raman 474
_ Righi-Leduc 421
_ Seebeck 397, 405
_ termogalvanomagnetic transversal 422
_ termomagnetic 421, 423
_ Thomson 406
_ Zener 561, 563
electronegativitatea 105, 106
elementele de tranziție 657, 658
elipsoizi de rotație 294, 295, 298
emisia autoelectronică 491, 501
_ de câmp 491
_ fotoelectronică 491, 506
_ secundară 491
_ termoelectronică 491
_ fotoelectronică 503
_ la rece 491, 501
energia anizotropiei magnetocristaline 683
_ cinetică a electronilor 223
_ cinetică a nucleelor 223, 226
_ de interacțiune a nucleelor 223, 224, 227
_ de interacțiune a perechilor de electroni 223
_ de interacțiune coulombiană 466
_ de ionizare 102, 104, 105, 127, 146
_ de ionizare a impurităților 281
_ de schimb 651, 681, 683, 684, 685
_ de zero a rețelei 172
_ electronului în câmp magnetic 486
_ fononului 172
_ internă 135
_ internă a rețelei cristaline 185
_ liberă a cristalului 138
_ liberă a sistemului de atomi 193
_ magnetostatică 683
_ medie de perturbare 283
_ oscilatorului armonic 486
_ oscilatorului cuantic 169
_ rețelei cristaline 135, 140
_ sistemului 110, 115, 132
_ stării fundamentale a atomului 281
_ vibrațiilor rețelei cristaline 136
_ de legătură a moleculei 105
_ de schimb 113
_ de zero 169, 185
excitonul 474, 475, 478, 479, 481
_ de tip Frenkel 479
_ Frenkel 475
_ Mott-Wannier 475
excitonii puternic legați 475, 481
_ slab legați 475
exoemisia 491
extracția purtătorilor de sarcină 533

F

factorul atomic 81
_ de amplificare a fotocurentului 604
_ de structură 82
_ Landé 644
_ de temperatură 84
_ Debye-Waller 85
_ Hall 415
faza feromagnetică 672, 678, 680
fenomenul de magnetostricțiune 672
_ de polarizare reciprocă 115
_ de străpungere 551, 563, 564
ferimagnetismul 699, 701

feromagnetismul 651, 671
figura de difracție 67
_ simetrică 23
fluxul luminos de prag al fotorezistorului 611
fononul 170, 172, 185, 204, 207
fononii optici 170
_ acustici 170
forma pragului de absorbție 451, 454, 455
formula Conwell-Weisskopf 367
_ Brooks-Herring 372
forța Hall 409, 418, 419
_ Lorentz . 407, 408, 409, 411, 418, 419, 421, 653
_ termoelectromotoare 396
_ de anizotropie 672
_ Pauli 103
fotoconducția 596, 598, 603
fotoconductivitatea 597
_ bipolară 597
_ de ordinul al doilea 597
_ monopolară 597
_ staționară 600, 603
fotodioda 616
fotoemisia 491
fototensiunea Dember 626, 627, 628
frecvența Debye 188
_ limită 380
_ plasmonică 438
funcția Brillouin 668, 669, 670, 679, 695, 696
_ de undă a electronului .. 212, 263, 264, 268, 269
_ densității de stări 309, 310, 311, 346
_ Langevin 695
_ lui Debye 190, 191
_ lui Langevin 660, 661, 669
_ de generare optică 599
_ de undă Bloch 240
funcțiile proprii 213, 237, 239, 243

G

geometria suprafețelor izoenergetice 211
golul cuantic 259
golurile grele 297
_ ușoare 297
gradientul de temperatură 396, 402, 405, 422, 423
grupul punctual al rețelei 32

H

hamiltonianul 212, 226, 228
hamiltonianul cristalului 223
hibridizare 117, 118, 119, 121, 125

I

impulsurile generalizate 165
impuritățile acceptoare 279
_ donoare 279, 281
indicele de absorbție 431
_ de refracție 431, 433, 452, 454
indicii Bravais 43, 44, 45, 46
_ Miller 39, 40, 42, 43, 45, 46, 47, 55, 57
inducția electrică 653
_ magnetică 649, 653, 658, 661, 673, 690
_ magnetică remanentă 673
injecția bipolară 491
_ dublă 491, 588, 589, 590, 592, 593, 595
_ unipolară 490
integrala ciocnirilor 352, 354, 356
_ de schimb 117
_ de suprapunere 112, 117
_ Fermi 314
integrale Fermi generalizate 316
intensitatea de magnetizare 648, 675, 686, 696, 700
_ luminii transmise 447
_ radiației împrăștiate 79, 81
interacțiunea coulombiană 101, 111
_ dipol-dipol 675
_ elastică 78
intrinsec 320, 322, 323, 333, 336
învelișul electronic 95, 96
ionicitatea legăturii chimice 106
ionizarea prin impact 559, 560, 561, 563

L

lanțul de atomi identici 151, 152, 153
_ linear biatomic 159
lărgimea benzii energetice interzise ...255, 288, 290, 299, 300, 303, 304
_ benzilor energetice permise 273
_ stratului de sarcină spațială 516, 570, 574
legătura acceptor-donor 126
_ chimică 87, 100, 101, 107, 116, 123, 129
_ covalentă 107, 109, 117, 125, 126, 127, 128, 135
_ de hidrogen 134, 135
_ ionică 100, 101, 102
_ metalică 128, 129
legături duble 122, 123
_ triple 122
legea de dispersie 154, 179, 210
_ acțiunii maselor 576
_ conservării energiei 255
_ Curie-Weiss 678, 692, 697, 703
_ Dulong-Petit 187, 191
_ lui Bragg 60, 67, 73
_ lui Curie 670
_ lui Einstein 504, 505
_ lui Fowler 507
_ lui Langevin 660
_ Richardson-Dushman 492, 495, 502
legile de conservare 449, 456, 457, 479
lucrul de extracție 492, 495
lungimea de difuzie 538
_ de difuzie ambipolară 588, 593, 634
_ de undă de Broglie 183

M

magnetita 704
magnetizarea 648, 649, 650, 651, 652, 655, 657, 660, 669, 670, 672, 673, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 682, 686, 688, 689, 690, 691, 697, 699, 700, 701, 703
_ de saturație 675, 682
magnetoabsorbția 488
magnetonul Bohr-Procopiu 638, 663
marginea inferioară a benzii de conducție . 259, 281, 282, 283, 292
marginea superioară a benzii de valență 259, 282, 283
masa efectivă 258, 259, 261, 275, 276, 277, 280, 282, 295, 297, 298
_ efectivă a densității de stări 295, 310, 311
_ efectivă a purtătorilor de sarcină 254
_ efectivă longitudinală 295
_ efectivă scalară 275
_ efectivă transversală 295
_ redusă a ionilor 443
_ redusă electron-gol 476
materiale cu regim de relaxare dielectrică 591
_ cu regim de relaxare ohmică 591
_ cu timp de viață 591
_ feromagnetice 637, 691
maximul benzii de valență 289, 301
mecanismul de anizotropie uni-ionică 686
_ fotoconducției 598
Metalele diamagnetice 650
_ paramagnetice 650
metamagnetismul 652
metoda aproximațiilor succesive 231, 234
_ cristalului rotitor 67, 68, 69, 70
_ Debye-Scherrer-Hull 67
_ Hartree-Fock 235
_ legăturilor de valență 117
_ legăturilor de valență 107
_ legăturilor tari 273
_ lui Gibbs 326
_ lui Laue 67, 68
_ masei efective 277, 283
_ orbitalilor moleculari 107
_ potențialului de deformare 374
_ pseudopotențialului 291
_ separării variabilelor 552
_ undelor plane 290, 291
_ variațională 291
microscopia prin tunelare 58
minime echivalente 292, 295
minimul benzii de conducție 289
mobilitatea electronilor 393, 413
_ golurilor 393
mobilitățile de drift 416
_ Hall 416
modelul cu joncțiuni p-n 623
_ defectelor de împachetare 624
_ efectului fotovoltaic anizotrop 624
_ electronilor colectivizați 681
_ electronilor localizați 681
_ hidrogenoid 462, 463
_ ideal Shockley 580
_ Krönig-Penney 218, 220, 287
_ lui Debye 187
_ microfotoelementelor Dember 624
momentele magnetice 636, 651, 657, 658, 671, 679, 683, 686, 689, 691, 692, 694, 699, 700, 701, 705
momentul dipolar electric 427
_ dipolar indus 130
_ electric dipolar 653
_ magnetic dipolar 653
multipletul 642, 643, 645
multiplicarea în avalanşă 559

N

natura forțelor de atracție Van der Waals 131
nivelul de injecție 489, 490
_ de vid 492, 511
_ energetic 208, 273, 287, 288
_ înalt de excitare 633
_ slab de excitare 634
_ Fermi 312, 313, 314, 315, 316, 318, 319, 322, 327, 329, 330, 332, 333, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342
_ Fermi intrinsec 530, 565, 566
_ Fermi redus 316
nivele Tamm 287
_ energetice de suprafață 287
_ Landau 487
nodurile rețelei cristaline 210, 211, 226, 244, 270, 273, 276, 279, 303, 305
numărul de coordinație 31
_ de undă 209
_ cuantic de spin 638
_ lui Avogadro 656
_ stărilor cuantice 307
_ cuantic principal 89, 95

O

operatorul hermitian 214
_ de translație 236, 237, 238
_ energiei cinetice 212, 237
_ energiei potențiale 212
_ energiei totale 212
orbitalii atomici 87, 90, 109, 117
ordinea în apropiere 87
_ la distanță 87
oscilațiile longitudinale 151, 170
_ plasmonice 438
_ transversale 170, 179
_ anarmonice 204
_ localizate 474
oscilatorii armonici independenți 168, 186

P

pământurile rare....657, 658
paramagnetismul 651, 657, 658, 662
parametrul de ciocnire 77, 363
_ lui Grüneisen 197
paraprocesul. 689
pereții Bloch 689
permeabilitatea absolută....649
_ magnetică....431, 432
permitivitatea dielectrică relativă 671
permitivitatea electrică....653
perturbarea potențialului periodic 283, 285
planul de simetrie....24
polaritatea directă 511
polarizarea electrică....653
_ magnetică....649
poliedrul simetric....23
polinoamele Legendre asociate....90
ponderea statistică....193
potențialul de barieră 568
_ de contact.... 508, 511, 512, 563
_ de difuzie....512
_ ecranat 283
_ de deformație 375
_ de retardare....506
_ selfconsistent....271, 285, 290
pragul de detectivitate....611
_ roşu....505
presiunea gazului de fononi....198
prima zonă Brillouin ... 250, 266, 278, 289, 291, 292, 295, 301
principalele puncte de simetrie 291
principiul corespondenței....214
_ de excluziune 103
_ împachetării compacte....140
_ lui Pauli....311
_ superpoziției 214
probabilitatea de absorbție a fotonului....446, 452
_ de emisie 528, 529, 556, 557
_ de ionizare....555, 559
_ de ocupare a stărilor acceptoare 326
_ de ocupare a stărilor donoare 326
_ de tranziție....350, 362
procesul Born-Haber....146
procesele de împrăştiere 349
_ de recombinare radiative....523
_ neradiative....523
punctele echivalente....20
purtătorii de sarcină de neechilibru....489, 537, 539
_ de sarcină în exces 489, 524

R

ramura acustică 161, 163, 164, 165, 199
_ optică.... 161, 163, 164, 165
ramurile de dispersie 162
randamentul cuantic al efectului fotoelectric intern 598
raportul giromagnetic....639
_ magnetomecanic....638, 640
răspunsul dielectric....435, 444
rata de emisie 528
_ de generare....524, 526, 540
_ netă a recombinării 525, 540, 541
_ netă de recombinare....525, 531
_ proceselor de recombinare 524
raza Bohr 385
_ de ecranare Debye 369
_ efectivă Bor 463
razele difractate 69, 70, 74
_ ionilor....150
redresarea 511, 513, 564
reflexia optimă 60
_ de tip Bragg....264
regimul de epuizare 336
regiunea de sarcină spațială 535, 536, 568
_ de sarcină spațială de la suprafață....535
regula de selecție a tranzițiilor electronice 450
regulile lui Hund....646
relația Hagen-Rubens....439
_ lui Einstein....520, 545
_ lui Grüneisen....197
relațiile lui Einstein....545
rețeaua dreptunghiulară 32
_ hexagonală....33, 38, 52
_ oblică....32
_ reciprocă 42, 46, 49
_ triclinică simplă....35
_ Bravais 21, 30, 34, 49
_ Bravais spațială....30
_ cristalină....19
_ monoclinică....35
_ reciprocă 47, 48, 50, 51, 52, 53
_ spațială....20, 21, 29
rezistența diferențială 579
rezonanța feromagnetică....58
rotația....23, 24, 32
_ elementară-inversie 26
rotirea magnetizării spontane 688

S

sarcina din stratul de sărăcire 518
_ indusă....428
schema extinsă a energiei....267
_ redusă a legii de dispersie 267
secțiunea diferențială efectivă de împrăştiere....360
_ efectivă de conducție 361, 363
_ efectivă de împrăştiere....358
_ efectivă de transport 361, 366
_ integrală de împrăştiere 360, 361
_ de captură 529, 600
_ efectivă de împrăştiere....358, 360
_ eficace....78
semiconductorul 268, 279, 282, 288, 290, 305
_ degenerat....318, 319
_ nedegenerat....317, 318

semimetale 289
sensibilitatea în tensiune 608, 609, 610
_ integrală în curent 608
_ integrală în tensiune a fotorezistorilor 609
seria spectrală hidrogenoidă 478
_ Taylor 236, 275, 292
sfera de coordinație 31
_ lui Ewald 66, 69
simetria de translație 250, 269
_ de rotație-reflexie 26
_ geometrică 23
singonia monoclinică 29
_ rombică 29
sistemul de particule independente 224, 225
_ periodic de gropi potențiale 217
_ cubic 27, 43
_ hexagonal 27, 38, 43
_ monoclinic 27
_ ortorombic 35
_ periodic 96, 97
_ rombic 27
_ romboedric 36
_ tetragonal 27
_ triclinic 27, 29, 38
_ trigonal 27
spațiul fazelor 347, 349, 351
_ Fourier 49
_ vectorilor de undă 47, 49, 50
spectrul de absorbție 447
_ de reflexie 445
_ absorbției multifononice 473
_ energetic al electronilor. 211, 222, 240, 263, 266
_ energetic al electronilor în cristal 222, 240
_ energetic al stărilor locale 277
_ valorilor proprii 253, 263
spinelul invers 702
_ normal 702
spinul electronului 638
stări de suprafață 287
_ de suprafață naturale 287
statistica Fermi-Dirac 342
străpungerea în avalanşă 551
_ de suprafață 563
_ prin efect tunel 563
_ prin multiplicare în avalanşă 563
_ termică 563
stratul de baraj 512
_ de inversie 513
_ de sărăcire 568
_ Schottky 512
structura cristalelor 19
_ de benzi a spectrului energetic 211
_ de diamant 301
_ de tip sfalerit 301, 302, 303
_ de tip wurtzit 302
_ electronică a atomilor 99, 100
_ hexagonală 301, 302
structurile magnetice speciale 652
substanțele antiferomagnetice 637
_ diamagnetice 647, 649
_ ferimagnetice 699
_ feromagnetice 648, 673, 681, 688
_ diamagnetice 649, 650
_ paramagnetice 652, 674
suprafața izoenergetică 258, 293, 294
sursa câmpului magnetic 636
susceptibilitatea electrică 427
_ imaginară 430
_ paramagnetică atomică 670
_ reală 430
susceptivitatea paramagnetică atomică 668
_ diamagnetică 656, 657
_ electrică 653
_ magnetică 432, 648, 649, 650, 651, 657, 662, 664, 671, 678, 691, 697
susceptivitatea molară 648
susceptivitatea paramagnetică 662

T

temperatura Curie 662, 672, 674, 678, 682, 685, 694, 699
_ Debye 189, 193, 206
_ Einstein 186
_ Néel 651, 694, 696, 697, 698
tensiunea Hall 409
_ de străpungere 564
_ termoelectromotoare 403
tensorul masei efective 257
teorema lui Gauss 427
_ lui Larmor 654
teoria difuziei 519
_ diodei redresoare 518
_ emisiei termoelectronice 518
_ lui Langevin 665
termenul de câmp al ecuației cinetice Boltzmann 352
termoemisia 491
timpul de relaxare dielectrică 591
_ de viață mediu 599
_ de viața al purtătorilor de sarcină minoritari . 525
_ de relaxare ... 354, 356, 357, 364, 365, 366, 367, 368, 371, 376, 378, 379, 382, 383, 384, 385, 393, 394, 395, 400, 412, 415, 416, 425
_ de viață efectiv 581
_ de viață minim al electronilor 530
_ de viață minim al golurilor 530
_ liber mediu 358, 359
transferul de sarcină electronică 555
translația 23, 24, 32, 33, 38
tranzițiile bandă –bandă 455
_ directe 450, 477
_ verticale 450

U

unda Bloch 240, 250, 252, 253, 254, 262, 286, 292
unghiul Hall 409, 416

V

valoarea proprie a hamiltonianului.....215, 230
_ proprie a operatorului.....238, 244
_ proprie a operatorului de translație.....238
vecinii de ordinul întâi.....31
vectorii fundamentali..... 19, 21, 30, 32, 42, 46, 48
_ translațiilor fundamentale.....21
vectorul de deplasare.....177
_ de împrăştiere.....63, 64, 65
_ de magnetizare.....684
_ de polarizare.....427
_ de poziție..... 19, 32, 33, 38, 48, 57
_ de undă al excitonului.....476, 477
_ intensității de magnetizare.....648, 687
_ rețelei reciproce.....42, 55
viteza de captură.....528, 529
_ de deplasare a domeniului.....554
_ de drift..... 547, 548, 550, 553, 559
_ de fază.....433
_ de generare.....599
_ de grup a undelor de Broglie.....255
_ de recombinare.....534, 535, 536, 537, 585
_ de recombinare a golurilor la suprafața.....535
_ de recombinare în volum.....601
_ de recombinare la suprafață.....535, 536
_ efectivă de drift.....550
_ longitudinală.....178
_ medie cuantică a electronului.....276
_ transversală.....178
_ undelor longitudinale.....177
volumul elementar din spațiul vectorilor de undă.....307

Z

zgomotul de curent.....610, 611
_ termic.....610
zona Brillouin.....52, 54

BIBLIOGRAFIE

1. M. Born, N. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954.
2. I. S. Blakemore, Semiconductor Statistics, New York,1962.
3. C. Constantinescu, A. Glodeanu, Stări locale în semiconductori, Editura Academiei, Bucureşti, 1967.
4. F. J. Blatt, Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill Book Company,1968.
5. I. Pop, V. Niculescu, Structura corpului solid, Editura Academiei, Bucureżti, 1971.
6. G. C. Fletcher, The Electron Band Theory of Cristals, North Holland, Amsterdam, 1971.
7. A. I. Anselm, Introduction to Semiconductor Theory, Mir Publishers, Moscow,1971.
8. J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, 1971.
9. Ch. Kittel, Introducere în fizica corpului solid, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
10. D. Bally, L. Beneş, R. Mănăilă, Difracția razelor X şi a neutronilor, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
11. A. Huang, Theoretical Solid State Physics, Vol. I şi II, Pergamon Press, Oxford, 1972.
12. J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, 1972.
13. K. Seeger, Semiconductor Physics, Springer-Verlag, Vien -New York,1973.
14. Gh. I. Rusu, Semiconductori organici, Editura Tehnică, Bucureşti, 1973.
15. M. Protopopescu, Teoria electronică a metalelor, Editura Academiei, Bucureşti, 1973.
16. J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State, Academic Press, New York,1974.
17. I. I. Nicolaescu, Metode experimentale de studiu a corpului solid, Universitatea din Iaşi, 1974.
18. R. H. Bube, Electronic Properties of Crystaline solids, Academic Press, New York, London, 1974.
19. Cr. Constantinescu, Gh. Ciobanu, Bazele fizicii solidului şi aplicații, Centrul de multiplicare al Universității din Bucureşti, 1974.
20. N. W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Phisics, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
21. P. S. Kireev, Fizica semiconductorilor, Editura Stiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.
22. I. Bunget, M. Popescu, Fizica dielectricilor solizi, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1978.
23. R. A. Smith, Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
24. I. Bursuc, Suprafețe Fermi-suprafețe izoenergetice în metale, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979,
25. I. Dima, I. Munteanu, Materiale şi dispozitive semiconductoare, Editura Didactictică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
26. S. V. Vonsovschi, Magnetismul, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti,1981.
27. I. I. Sirotin, M.P. Şaskolskaia, Fizica cristalelor, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.
28. V. Dolocan, Fizica dispozitivelor cu corp solid, Editura Academiei, Bucureşti,1981.

29. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley, New York, 1981.
30. Gh. Ciobanu, C. Constantinescu, Fizica stării solide, vol.I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1981.
31. Gh. Ciobanu, Curs de termodinamică şi fizică statistică, Universitatea din Bucureşti, 1982.
32. Al. Nicula, F. Puşkaş, Dielectrici şi feroelectrici, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
33. Gh. Ciobanu, C. Constantinescu, Fizica stării solide, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982.
34. I. Pop, M. Crişan, Fizica corpului solid şi a semiconductorilor, Editura Didactică şi Pedagogică,1983.
35. A. S. Davâdov, Teoria corpului solid, Editura Stiințfică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
36. V. Dolocan, Fizica electronică a stării solide, Editura Academiei, Bucureşti, 1984.
37. V. M. Cătuneanu, P.I. Svasta (coordonatori), Tehnologie electronică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,1984.
38. I. Munteanu, A. Dafinei, B. Logofătu, Materiale şi componente electronice cu semiconductori, Editura Universității din Bucureşti,1985.
39. G. Burns, Solid State Physics, Acadenic Press, Inc. Florida 32887, 1985.
40. S. Nan, I. Munteanu, Gh. Băluță, Dispozitive fotonice cu semiconductori, Editura Tehnică, 1986.
41. I. Licea, Fizica metalelor, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.
42. A. Meşter, Introducere în fizica iradierii substanței, Vol. I şi II, Editura Universității din Bucureşti, 1986.
43. I. Pop, V. Crişan, Calculul benzilor de energie în corpul solid, Editura Stiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987.
44. A. Madan, M.P. Shaw, The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors, Academic Press, Inc.,1988.
45. Gh. Zet, D. Ursu, Fizica stării solide, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.
46. I. Licea, Fizica stării solide, Universitatea din Bucureşti, 1990.
47. H. V. Alexandru, Ştiița şi tehnologia materialelor, Universitatea din Bucureşti,1990.
48. S. M. Sze, High-Speed Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1990.
49. I. I. Nicolaescu, V.G. Canțer, Fizica corpului solid, Tipografia SPT, Chişinău, 1991.
50. I. D. Bursuc, N. D. Sulițanu, Solidul, Editura Stiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1991.
51. I. Munteanu, L. Ion, N. Tomozeiu, Fizica semiconductorilor în probleme şi exerciții, Editura Universității din Bucureşti, 1994.
52. N. N. Gherbanovschi, O. S. Stoican, Electronica fizică şi aplicații, Editura Academiei Române, 1994.
53. N. Tomozeiu, I. Munteanu, Fizica semiconductorilor amorfi, Partea a I-a, Editura Universității din Bucureşti, 1996.
54. D. D. Sandu, Electronica fizică, Editura Academiei, Bucureşti, 1973.
55. N. Tomozeiu, I. Munteanu, Fizica semiconductorilor amorfi, Partea a II-a, Editura Universității din Bucureşti, 1999.
56. D. D. Sandu, Electronica fizică şi aplicații, vol.I, Editura Universității Al.I. Cuza, Iaşi,1994.
57. V. Dolocan, Supraconductibilitatea, Editura Universității din Bucureşti, 1997.
58. I. I. Nicolaescu, Introducere în fizica corpului solid, Editura ˝Cultura˝, Piteşti, 1997.
59. V. Dolocan. Fizica stării solide. Proprietăți dielectrice şi optice, Editura Universității din Bucureşti, 2002.

Tiparul s-a executat sub cda 1105/2003
La Tipografia Universității din Bucureşti

Lucrarea *Fizica Solidului*, prezentată de dl. prof. dr. Ion Munteanu este rezultatul unei lungi activități, didactice și de cercetare, efectuată de autor în cadrul Catedrei de Fizica Solidului a Facultății de Fizică de la Universitatea din București. Autorul, în același timp cadru didactic și cercetător în domeniu, cu valoroase rezultate originale publicate în prestigioase reviste de specialitate, a știut să combine aceste experiențe pentru a întocmi o lucrare de excepție pe care o găsesc extrem de utilă celor interesați în domeniul fizicii corpului solid sau în legătură directă cu aceasta.

Volumul este elaborat după standardele moderne în el fiind cuprinse atât partea, să-i spunem clasică a acestei discipline, cât și aspectele moderne care au făcut din fizica solidului una din cele mai aplicative ramuri ale fizicii. Nivelul o face accesibilă unei clase largi de cititori cum ar fi: fizicieni, chimiști și ingineri electroniști, metalurgi etc. Noțiunile mai delicate, legate de aplicarea mecanicii cuantice sau ale fizicii statistice, sunt explicate cu claritate și lectura cărții se face fără prea mare dificultate. Stilul folosit este clar și precis, demonstrând calitatea autorului de pedagog și om de știință.

Apreciez oportunitatea apariției, deoarece literatura științifică românească de specialitate este destul de săracă în astfel de publicații. Un astfel de domeniu cu vaste aplicații tehnologice de mare interes practic trebuie susținut atât prin lucrări de nivel academic, cum este lucrarea de față, cât și prin lucrări cu caracter aplicativ. Acest lucru este necesar cu atât mai mult cu cât toate tehnologiile moderne se bazează pe dispozitive construite cu materiale semiconductoare, magnetice, supraconductoare, etc.

În concluzie, cartea d-lui prof. dr. I. Munteanu fiind deosebit de valoroasă, o recomand studenților de la facultățile de fizică, dar și studenților de la facultățile de științe tehnice sau fizicienilor, inginerilor și tehnicienilor care lucrează în diferite domenii ale microelectronicii, optoelectronicii sau dispozitivelor magnetice.

Prof. dr. Gheorghe Ciobanu

G. Ciobanu

ISBN: 973-575-812-1